

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul MURET

Lieutenant d'Artillerie,
Licencié ès-Sciences physiques.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE CHLORURE DE PYROSULFURYLE
ET SUR LA MONOCHLORHYDRINE TRIMÉTHYL-ORTHO-
SULFURIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues, en Juillet 1926, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD . *Président.*

L. MEUNIER. }
J. THOVERT. } *Examineurs.*

LYON

SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY

IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1926

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul MURET

Lieutenant d'Artillerie,
Licencié ès-Sciences physiques.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE CHLORURE DE PYROSULFURYLE
ET SUR LA MONOCHLORHYDRINE TRIMÉTHYL-ORTHO-
SULFURIQUE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues, en Juillet 1926, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD . *Président.*

L. MEUNIER. }
J. THOVERT. } *Examineurs.*

LYON

SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY

IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1926

UNIVERSITÉ DE LYON. — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, ✱ O., ☼ I., ✱, membre de l'Institut.

Assesseur

M. KOEHLER, ✱ O., ☼ I., ✱, correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, ✱, ☼ I. — R. DUBOIS, ✱, ☼ I., ✱. — GÉRARD, ✱ O., ☼ I., ✱
RIGOLLOT, ✱, ☼ I. — VAUTIER, ☼ I.

Professeurs

MM. DEPÉRET, ✱ O., ☼ I., ✱ . . . *Géologie*, membre de l'Institut.
KOEHLER, ✱ O., ☼ I., ✱ . . . *Zoologie*, correspond. de l'Institut.
OFFRET, ✱, ☼ I., ✱ . . . *Minéralogie théorique et appliquée*.
LE VAVASSEUR, ✱, ☼ I. . . *Calcul différentiel et intégral*.
DULAC, ✱, ☼ I. *Mathématiques pures*.
MASCART, ✱, ☼ I., ✱ . . . *Astronomie physique*.
GRIGNARD, ✱ O., ☼ I., ✱ P. N. *Chimie générale*, memb. de l'Institut.
SIRE, ☼ A. *Mécanique rationnelle et appliquée*.
COUVREUR, ✱, ☼ I. . . . *Physiologie générale et comparée*.
COUTURIER, ☼ I., ✱ . . . *Chimie agricole*.
MEUNIER, ✱, ☼ I. *Chimie industrielle*.
BEAUVERIE, ✱, ☼ I., ✱ . . . *Botanique*.
THOVERT, ✱, O. I., ✱ . . . *Physique*.

Professeurs titulaires sans chaire

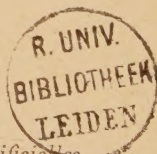
MM. VANEY, ✱, ☼ I. *Zoologie*.
LOCQUIN, ✱, ☼ I. *Chimie générale*.

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. DÉJARDIN *Physique*.
DOUIN. *Botanique*.
JOB, ☼ A. *Chimie physique*.
X... *Chimie appliquée*.
RICHE, ☼ I. *Géologie*.
BONNET, ☼ I. *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
ROMAN (F), ☼ I. *Géologie agricole*.
MAYET, ✱, ☼ I. *Anthropologie*.
PELOSSE, ☼ A. *Sériciculture*.
CLÉMENT, ☼ I., ✱ *Physiologie*.
DONCIEUX, ☼ I. *P. C. N. supérieur*.
SEYEWETZ, ✱, ☼ I. . . . *Matières colorantes artificielles*.

Secrétaire

Mme NÉTIEN, ☼ A.



A MON MAITRE

M. LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

Professeur de Chimie générale à la Faculté des Sciences de Lyon,

Membre de l'Institut,

Officier de la Légion d'Honneur.

Hommage de respectueuse et profonde reconnaissance.

A MONSIEUR LE MINISTRE DE LA GUERRE

A M. LE GÉNÉRAL RÉMOND

Directeur de l'Artillerie.

A M. LE GÉNÉRAL RÉMOND

Inspecteur général des Munitions et du Matériel de Protection
contre les Gaz de combat.

A M. LE COLONEL DELAVALLEE

Inspecteur p. i. des Fabrications de l'Artillerie.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

En hommage de ma très grande affection et de ma gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

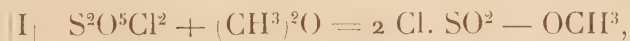
RECHERCHES
SUR LE
CHLORURE DE PYROSULFURYLE
ET SUR LA
MONOCHLORHYDRINE TRIMÉTHYL-ORTHO-SULFURIQUE

INTRODUCTION

Pendant la guerre, en cherchant un moyen d'utilisation du chlorure de pyrosulfuryle, obtenu en grande quantité comme sous-produit de la préparation du phosgène, M. Grignard découvrit une réaction assez curieuse, permettant précisément de préparer du chlorosulfate de méthyle, à partir du chlorure de pyrosulfuryle.

Or, en 1915, le chlorosulfate de méthyle, soit pur, soit mélangé au sulfate neutre de méthyle, avait encore une grande importance au point de vue agressif; cette nouvelle préparation présentait donc un double intérêt.

M. Grignard montra ⁽¹⁾ que l'oxyde de méthyle est facilement absorbé par le chlorure de pyrosulfuryle, sur lequel il se fixe immédiatement selon la réaction :



donnant ainsi deux molécules de chlorosulfate de méthyle, sans aucune élimination.

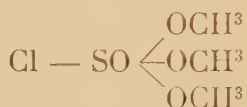
Cependant, si on continue d'introduire de l'oxyde de méthyle

⁽¹⁾ *C. R. Académie des Sciences*, t. 27 (1920), p. 323.

alors que la réaction [I] est complète, on constate que ce gaz est toujours absorbé, et, bientôt, on voit apparaître des cristaux dans le liquide, qui finit même par se prendre en masse.

Ces cristaux se montrèrent extrêmement instables, et tellement hygroscopiques qu'il paraissait impossible de les séparer des eaux-mères dans lesquelles ils étaient constamment englobés.

De ce fait, leur analyse devenait donc très difficile à effectuer, et M. Grignard dut y renoncer, ne pouvant pas, à une époque où la guerre chimique s'organisait en France, consacrer à une question purement théorique tout le temps qu'il eût été nécessaire. Il émit seulement l'hypothèse de la fixation d'une deuxième molécule d'oxyde de méthyle sur une molécule de chlorosulfate formé, donnant ainsi le corps de composition :



M. Grignard trouva pour ces cristaux une acidité hydrolytique de 86,5 (calculée en SO^4H^2), l'acidité théorique correspondant à la formule de constitution ci-dessus devant être de 83,3 (1).

Les cristaux obtenus constitueraient donc la monochlorhydrine triméthyl orthosulfurique.

Ce corps serait d'un grand intérêt, au point de vue théorique, car, par son existence, il montrerait l'existence même de l'acide orthosulfurique jusqu'ici inconnu.

Au début de ce travail, nous nous sommes proposé de reprendre cette étude, en essayant de la pousser un peu plus loin. Cependant, devant préparer du chlorure de pyrosulfuryle comme matière première, nous avons été amené à effectuer les recherches bibliographiques relatives à ce corps; or, nous avons trouvé, dans la littérature chimique, des renseignements

(1) Cette exaltation de l'acidité étant due à la présence de chlorosulfate de méthyle, comme impureté.

tellement contradictoires, quant aux propriétés physiques et physico-chimiques de ce corps, que nous avons jugé indispensable de commencer notre étude de ce côté.

Les principaux chimistes qui se sont occupés du chlorure de pyrosulfuryle sont :

MM. Besson, Konovaloff, Ogier, Heumann, Billitz et Köchlin.

Dans une note sur la densité de vapeur du chlorure de pyrosulfuryle, présentée à l'Académie par Berthelot ⁽¹⁾, Ogier entreprit de montrer que ce corps, à l'état de vapeur, fait exception à la loi d'Avogadro. En effet, la loi d'Avogadro

donne comme densité de vapeur : $d = \frac{215}{28,8} = 7,4$, alors que

M. Ogier, opérant dans la vapeur d'aniline à 183° trouvait 3,7.

A ce moment, il soupçonnait bien une dissociation ou une décomposition de la vapeur de chlorure de pyrosulfuryle à cette température; c'est alors que, délaissant la méthode de mesure de densité gazeuse de Mayer, ne permettant pas une analyse des produits gazeux résiduels, il entreprit une série de mesures par la méthode Dumas.

Cette méthode ne lui permit jamais de conclure au moindre changement dans l'état moléculaire du corps, changement qu'il déclara de ce fait impossible, tout au moins à cette température. Ogier opérait aux environs de 180°. Il admettait cependant qu'il pouvait bien y avoir, vers 250° et au delà, une scission de la molécule en SO³, SO² et Cl².

En cela, il faisait sienne l'hypothèse de Roose qui, lui, avait mesuré les densités de vapeur vers 250° et avait admis une scission de la molécule en ses éléments.

Quoi qu'il en soit, aucune expérience n'avait clairement démontré la réalité de cette scission de la molécule, qui n'était restée qu'à l'état d'hypothèse.

Peu après, Wurtz ⁽²⁾ présentait à l'Académie une note de Konovaloff, voulant montrer que les résultats donnés par

(1) *C. R. Académie des Sciences*, t. 94 (1882), p. 217; t. 96 (1883), p. 66.

(2) *C. R. Académie des Sciences*, t. 95 (1882), p. 1284.

Ogier étaient erronés. En particulier, alors que ce dernier attribuait au chlorure de pyrosulfuryle un point d'ébullition de 141° sous pression normale, Konovaloff lui donnait un point d'ébullition de 153° sous 752 mm. de Hg.

La différence était considérable.

L'écart est encore plus frappant pour les densités de vapeur : dans la vapeur d'aniline, à 183° , Konovaloff donne 7,3 au lieu de 3,7 donné par Ogier.

A 210° , Konovaloff donne 7,37, alors que, dans la vapeur de mercure à 357° , Ogier donnait encore 3,3, valeur différant peu de celle qu'il donnait dans la vapeur d'aniline à 183° .

Comme on le voit, les chiffres donnés par Konovaloff sont voisins des chiffres théoriques et tendent à montrer que, même à 210° , la vapeur de chlorure de pyrosulfuryle n'est pas dissociée. Au contraire, les chiffres d'Ogier nous indiquent que déjà à 183° la vapeur de chlorure de pyrosulfuryle est fortement dissociée ou décomposée.

Enfin, Troost ⁽¹⁾ présenta une note de Besson.

Besson paraît avoir été le premier à opérer sous pression réduite. Comme point d'ébullition, il a donné 53° sous 1 cm. 5 de mercure.

Il n'a effectué aucune mesure de densité gazeuse.

Tels sont les renseignements donnés par la littérature chimique. Nous devons ajouter que la préparation généralement employée pour le chlorure de pyrosulfuryle a été la réaction de Schutzenberger, à l'aide de l'oléum et du tétrachlorure de carbone, suivant la réaction :



Nous avons cru devoir reprendre cette étude du chlorure de pyrosulfuryle, mais en opérant sur un produit que nous saurions être extrêmement pur, car nous sommes persuadé, avec Konovaloff et Besson, que le chlorure de pyrosulfuryle ayant

(1) *C. R. Académie des Sciences*, t. 124 (1897), p. 401.

servi aux mesures de densité gazeuse, contenait entre autres impuretés de la chlorhydrine sulfurique, ou composé de Williamson, très difficile à éliminer et pouvant facilement se confondre avec le chlorure de pyrosulfuryle de par sa constitution moléculaire.

De là proviendraient toutes les divergences de vue des auteurs.

Voici les divers points d'ébullition donnés par différents chimistes dans les mêmes conditions :

Sous 752 mm. de mercure.	{	Roose	145°
		Rosensthiel	145-150°
		Michaëlis	146°
		Ogier	141°
		Konovaloff	153°

Nous avons donc, au début de ce travail, cherché un mode de préparation certain du chlorure de pyrosulfuryle, ce qui nous a permis de discuter la méthode à l'oléum, de Schutzenberger.

L'exposé de ce travail comprendra donc deux parties principales et une conclusion :

I. *Etude du chlorure de pyrosulfuryle :*

- a) Recherche d'une méthode de préparation du chlorure de pyrosulfuryle pur;
- b) Etude des propriétés chimiques et physico-chimiques du chlorure de pyrosulfuryle;
- c) Etude de sa constitution.

II. *Action de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle :*

- a) Etude de la réaction; obtention des cristaux;
- b) Séparation des cristaux;
- c) Etude de leur constitution; analyse;
- d) Formation de l'acide triméthyl-orthosulfurique et de ses sels à partir des cristaux,

III. *Conclusion.*

Dans la seconde partie de ce travail, en particulier, nous nous sommes heurté à de sérieuses difficultés, dues surtout à l'extrême instabilité des corps étudiés.

En outre, la plupart des produits que nous avons manipulés étant à la fois vésicants, toxiques et lacrymogènes, la plus grande partie de ce travail a été effectuée sous la protection du masque.

Nous avons employé une méthode nouvelle de préparation du chlorure de pyrosulfuryle, qui nous a donné un produit extrêmement pur sur lequel nous avons pu effectuer diverses mesures de densité gazeuse, et, ainsi, trancher bien des différends.

Enfin, nous avons proposé une formule de constitution nouvelle pour le chlorure de pyrosulfuryle, formule déduite de ses propriétés magnétiques.

Nous devons ajouter que cette formule de constitution semblerait mieux en accord avec quelques-unes de ses propriétés chimiques, que ne l'était l'ancienne formule, généralement adoptée.

Dans la seconde partie, nous pensons avoir montré l'existence de la chlorhydrine triméthylorthosulfurique en même temps que de l'acide triméthylorthosulfurique, et, par là même, avoir peut-être fait un pas en avant dans la chimie de l'acide orthosulfurique.

Le présent travail a été entièrement effectué au laboratoire de chimie générale de l'Université de Lyon, sous la bienveillante direction de M. le professeur Grignard. C'est lui qui m'a inspiré l'idée de ce travail, ne cessant de me guider dans ces recherches et de me donner les meilleurs et les plus précieux encouragements.

Qu'il me soit permis de dire à M. le professeur Grignard tout l'honneur qu'il m'a fait en m'acceptant dans son laboratoire, et de lui exprimer ici mes sentiments de profonde

reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et les conseils éclairés qu'il m'a toujours prodigués.

Je tiens aussi à exprimer ma très vive gratitude à M. le Ministre de la guerre, à M. le Général directeur de l'artillerie et à M. le Général inspecteur général des munitions et du matériel de protection contre les gaz de combat, pour toutes les facilités qu'ils ont bien voulu m'accorder, afin de poursuivre ces recherches.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DU CHLORURE DE PYROSULFURYLE

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU CHLORURE DE PYROSULFURYLE PUR

Quand, en 1915, on demanda à son laboratoire d'étudier la fabrication du phosgène sans oléum, M. Grignard, en collaboration avec M. Ed. Urbain, montra que⁽¹⁾, lorsqu'on introduit peu à peu du tétrachlorure de carbone dans de l'acide sulfurique réel, additionné d'environ 2 % de terre d'infusoires, agissant comme catalyseur, et que l'on chauffe vers 150°, il se dégage du gaz phosgène, et cela suivant l'équation :



donnant comme résidu de la chlorhydrine sulfurique SO^3HCl .

Si on emploie un excès de CCl_4 , la chlorhydrine sulfurique formée est à son tour capable de réagir sur CCl_4 , suivant l'équation :



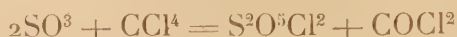
donnant comme résidu du chlorure de pyrosulfuryle $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$.

En définitive, il est possible d'écrire la réaction globale, en présence du catalyseur indiqué, et l'équation est la suivante :



(1) *C. R. Académie des Sciences*, 1919, t. 169, p. 17.

De ce qui précède il résulte que, si nous voulons employer, en toute sécurité, la réaction de Schutzenberger



pour la préparation du chlorure de pyrosulfuryle pur, il est absolument nécessaire d'employer un excès assez considérable de tétrachlorure de carbone, et cela pour deux raisons :

1° Il est indispensable de compenser les pertes inévitables en CCl^4 , produites par entraînement gazeux, et cela malgré une bonne réfrigération ;

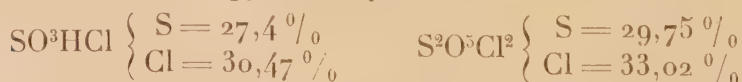
2° Il faut être absolument certain d'avoir éliminé et fait passer à l'état de chlorure de pyrosulfuryle, la chlorhydrine sulfurique qui aurait pu prendre naissance en cours de réaction.

Il est à peu près certain que les auteurs qui ont étudié le chlorure de pyrosulfuryle, après l'avoir préparé par la méthode de Schutzenberger, en employant les quantités théoriques de réactifs, ont opéré sur un produit impur, contenant en particulier de l'anhydride sulfurique et de la chlorhydrine sulfurique.

Il est à remarquer que, si dans le cas présent on peut éliminer, d'une façon relativement aisée, l'anhydride sulfurique qui souille le chlorure de pyrosulfuryle, il n'en est plus de même pour la chlorhydrine sulfurique.

En effet, la chlorhydrine sulfurique a un point d'ébullition très voisin de celui du chlorure de pyrosulfuryle — environ 150° sous pression normale — pour SO^3HCl et — environ 140° sous pression normale pour $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$.

De même, sa composition centésimale est assez voisine de celle du chlorure de pyrosulfuryle :



pour qu'elle puisse donner lieu à des erreurs au cours d'un dosage des éléments.

D'autre part, la densité de vapeur de la chlorhydrine sulfu-

rique est inférieure à celle du chlorure de pyrosulfuryle; nous avons constaté également que le mélange $\text{SO}^3\text{HCl} + \text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ passe à un point à peu près fixe situé plus bas que le point de passage de chacun des éléments du mélange pur.

Ainsi, par les considérations que venons de développer, s'expliqueraient aisément les écarts considérables, dans les valeurs des constantes physico-chimiques, données par les divers auteurs.

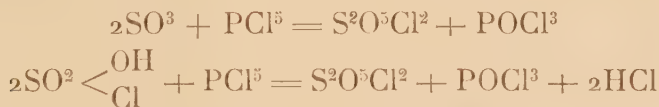
Besson a été le premier à redouter dans le chlorure de pyrosulfuryle, obtenu par la réaction de Schutzenberger, la présence de SO^3 et SO^3HCl .

Il avait entrevu aussi la présence de SO^2 et de Cl , provenant, comme nous le verrons, d'une décomposition commençante de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$. Mais ces deux derniers éléments gazeux sont faciles à éliminer.

Pour obtenir le chlorure de pyrosulfuryle pur, Besson ⁽¹⁾ signalait deux méthodes :

1^o Distillation fractionnée sous le vide;

2^o Epuration chimique par le pentachlorure de phosphore suivant les équations :



Nous devons remarquer ici que la méthode de fractionnement sous le vide, même avec de fortes colonnes à rectifier, est totalement impuissante à séparer des mélanges tels que : chlorhydrate sulfurique et chlorure de pyrosulfuryle passant à point sensiblement fixe.

D'autre part, la méthode d'épuration au pentachlorure de phosphore a l'inconvénient, comme nous le verrons par la suite, d'introduire des composés halogénés du phosphore, au moins aussi difficiles à éliminer, sinon plus, que la chlorhydrate sulfurique et l'anhydride sulfurique.

(1) *C. R. Académie des Sciences*, 1897, t. 124, p. 401.

Préparation du Chlorure de Pyrosulfuryle à partir de la Chlorhydrine sulfurique⁽¹⁾.

Au laboratoire, nous avons employé un procédé de préparation qui réalise automatiquement l'épuration chimique du chlorure de pyrosulfuryle formé.

Nous sommes parti directement de la chlorhydrine sulfurique sur laquelle nous avons fait agir, à chaud, le tétrachlorure de carbone, en présence de terre d'infusoires comme catalyseur.

L'équation de la réaction est :



Cette réaction s'effectue avec un rendement de 80 % environ.

Nous opérons avec un grand excès de CCl^4 , trois ou quatre fois la valeur théorique.

Le catalyseur était soigneusement pulvérisé et desséché à l'étuve.

La réaction s'effectue dans un ballon d'un litre, muni d'un bon réfrigérant à reflux. Le réfrigérant est muni lui-même d'un tube de dégagement se rendant dans un premier flacon de sûreté.

Deux autres flacons à toluène et à soude sont destinés à absorber le phosgène dégagé.

La chlorhydrine sulfurique n'est pas miscible avec le tétrachlorure de carbone, aussi est-il nécessaire de soumettre le tout à une agitation énergique, autant pour favoriser le contact des réactifs que pour empêcher le catalyseur de s'agglomérer au fond du ballon.

Au début de l'opération, il est nécessaire de chauffer vers 100°-120°, mais, une fois que la réaction est amorcée, il suffit

(1) MM. Grignard et Muret, *Bull. Soc. chim.*, 1925, p. 493.

de laisser la température aux environs de 80° pour que la réaction s'accomplisse d'elle-même.

Dans cette opération, surtout vers la fin, il faut éviter de trop augmenter la température, car, comme nous le verrons plus loin, aux environs de $140-150^{\circ}$, le chlorure de pyrosulfuryle subit déjà un commencement de décomposition.

La transformation totale de SO^3HCl en $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ est longue à s'effectuer.

On ne doit la considérer comme telle que lorsque une nouvelle addition de CCl^4 ne donne lieu à aucun dégagement de COCl^2 .

Il faut absolument ajouter autant de CCl^4 qu'il est nécessaire pour arriver à ce résultat. Ce n'est qu'à ce prix que l'on obtiendra du chlorure de pyrosulfuryle d'une pureté satisfaisante.

Un tube à robinet nous permettait de faire des prises de gaz et de constater dans celui-ci la présence du phosgène, par barbotage dans de l'eau d'aniline, donnant un précipité blanc, abondant, de diphénylurée symétrique ⁽¹⁾.

En fin d'opération, le contenu du ballon doit être uniquement constitué par du tétrachlorure de carbone, mélangé à du chlorure de pyrosulfuryle pur. La séparation est donc relativement aisée.

Nous l'avons cependant effectuée au moyen d'une puissante colonne à rectifier de 80 cm.

Le chlorure de pyrosulfuryle passe entièrement à

57° sous 3 cm. de Hg
ou 52° sous 1 cm. 5 de Hg.

Cette distillation doit absolument se faire sous un vide aussi poussé que possible et dans un appareil entièrement construit en verre, en l'absence de tout bouchon en liège, ou même en caoutchouc.

Il est d'autre part nécessaire d'éviter rigoureusement toute

(1) Bien entendu, le gaz était au préalable débarrassé de HCl par lavage à l'eau.

trace d'humidité dans les opérations qui précèdent, sous peine d'altérer le produit.

La pureté du chlorure de pyrosulfuryle ainsi obtenu nous a été démontrée par son analyse hydrolytique :

Une prise de 1 gr. 619 a été hydrolysée par la potasse concentrée en vase clos, et les dosages du soufre et du chlore par les moyens habituels nous ont donné :

$$\begin{array}{lcl} \text{Trouvé} & \left\{ \begin{array}{l} \text{S} = 30,02 \% \\ \text{Cl} = 32,99 \% \end{array} \right. & \text{Calculé} \left\{ \begin{array}{l} \text{S} = 29,75 \% \\ \text{Cl} = 33,02 \% \end{array} \right. \end{array}$$

La pureté était donc satisfaisante.

Préparation du chlorure de pyrosulfuryle à partir de l'acide pyrosulfurique.

Le chlorure de pyrosulfuryle de formule $\text{S}^2\text{O}_5 < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ peut être considéré comme le chlorure d'acide de l'acide pyrosulfurique de formule $\text{S}^2\text{O}_5 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Nous avons voulu réaliser une sorte de synthèse du chlorure de pyrosulfuryle, en partant de l'acide pyrosulfurique et en appliquant la méthode de préparation des chlorures d'acides organiques, au moyen du pentachlorure de phosphore.

En employant le pentachlorure de phosphore, nous avons eu de très mauvais résultats à cause des points d'ébullition, trop rapprochés, des oxychlorures de phosphore formés pendant la réaction, et du chlorure de pyrosulfuryle que nous voulions obtenir.

Nous avons des entraînements réciproques que nous n'avons jamais pu éviter, même avec de puissantes colonnes à rectifier. Par ce procédé, nous obtenions des rendements sensiblement voisins de zéro.

Avec le trichlorure de phosphore, les résultats ont été meilleurs, le fractionnement étant relativement plus facile.

La réaction s'effectue dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'une boule à brome de laquelle nous faisons tomber le PCl_3 goutte à goutte, en agitant énergiquement.

La réaction est violente; cependant il ne faut pas refroidir, car, l'acide pyrosulfuryle fondant vers 35° , il faut faire en sorte d'opérer sur des produits liquides. Sans cela, la réaction, marchant par à-coups brusques, est extrêmement violente et même dangereuse.

Nous avons opéré aux environs de 40° , et de cette façon, la température ne s'est guère élevée, au sein de la réaction, au dessus de 80° .

Nous avons opéré le fractionnement dans un tout petit appareil, et sous pression ordinaire, nous avons obtenu le chlorure de pyrosulfuryle passant à $136-139^\circ$ sous $\text{H} = 756 \text{ mm. de Hg.}$

Dans ce cas particulier, nous avons dû opérer le fractionnement sous pression ordinaire, car, sous un vide même peu poussé, les composés phosphorés sont très difficiles, pour ne pas dire impossibles, à éliminer totalement.

Sur une prise de 0 gr. 538, nous avons dosé les éléments par hydrolyse et trouvé :

$$\begin{array}{l} \text{Trouvé} \left\{ \begin{array}{l} \text{S} = 28,8 \text{ } \frac{0}{0} \\ \text{Cl} = 33,8 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right. \quad \text{Calculé} \left\{ \begin{array}{l} \text{S} = 29,75 \text{ } \frac{0}{0} \\ \text{Cl} = 33,02 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right. \end{array}$$

Nous avons donc le chlorure de pyrosulfuryle contenant de 1,5 à 2 $\frac{0}{0}$ d'impuretés, que nous n'avons pu éliminer. Ces impuretés sont constituées en majeure partie par du trichlorure de phosphore n'ayant pas réagi.

En traitant 100 grammes d'acide pyrosulfurique ⁽¹⁾ par 80 grammes de trichlorure de phosphore, nous avons vérifié la réaction suivante :



avec un rendement de 10 $\frac{0}{0}$ environ.

La faiblesse de ce rendement s'explique par le fait que la

(1) L'acide pyrosulfurique employé a été préparé au laboratoire.

majeure partie du chlorure de pyrosulfuryle reste englobée dans les composés oxygénés du phosphore.

La réaction précédente n'est donc pas, à proprement parler, une préparation du chlorure de pyrosulfuryle, mais un simple mode de formation.

Quoi qu'il en soit, nous avons montré, par ce mode de formation, que le chlorure de pyrosulfuryle est bien un composé défini et déterminé, et non, comme on pouvait le prétendre, une simple dissolution d'anhydride sulfurique dans le chlorure de sulfuryle.

Propriétés du chlorure de pyrosulfuryle.

Le chlorure de pyrosulfuryle pur que nous avons obtenu est un liquide incolore, mais qui ne tarde pas à se colorer en jaune quelque temps après sa préparation.

Il est hygroscopique et doit être conservé dans des flacons bien bouchés à l'émeri, à l'abri de l'humidité. Il fume peu à l'air. Son odeur est bien spéciale et bien caractéristique, mais il n'a pas le pouvoir suffocant intense du chlorure de sulfuryle.

A froid, l'eau l'hydrolyse très lentement.

Sa densité à 19° est de 1,834.

Son indice de réfraction, pris avec le réfractomètre de Pulfrich, est de $n_D = 1,449$ à cette même température, avec $\alpha = 46^\circ,42$ ⁽¹⁾.

Nous avons fixé son point d'ébullition à 52° sous 15 mm. de Hg.

Sous pression normale, son point d'ébullition est voisin de 140°.

Cependant, il est peu prudent de distiller le chlorure de pyrosulfuryle, sous pression normale, car nous avons constaté que, même à cette température de 140°, il subissait déjà un commencement de décomposition très nette.

(1) Déviation angulaire du réfractomètre de Pulfrich.

Le chlorure de pyrosulfuryle se laisse facilement entraîner par un courant gazeux, en particulier l'oxygène, le gaz carbonique et l'anhydride sulfureux.

Il faut tenir compte de cette particularité dans les fractionnements.

Nous avons songé un instant à utiliser cette propriété pour mesurer la densité gazeuse du chlorure de pyrosulfuryle. Mais nous nous sommes aperçu que le chlorure de pyrosulfuryle était entraîné dans un état vésiculaire auquel ne s'appliquaient plus les lois de l'état gazeux.

Signalons que le chlorure de pyrosulfuryle, entraîné par un courant gazeux, est extrêmement difficile à condenser.

CHAPITRE II

DENSITÉ GAZEUSE DU CHLORURE DE PYROSULFURYLE⁽¹⁾

Nous avons mesuré la densité de vapeur du chlorure de pyrosulfuryle, à diverses températures.

Nous avons employé pour cela la méthode ordinaire de Mayer.

Nous avons opéré dans les vapeurs d'aniline, de nitrotoluène, de diphénylamine et de Mercure.

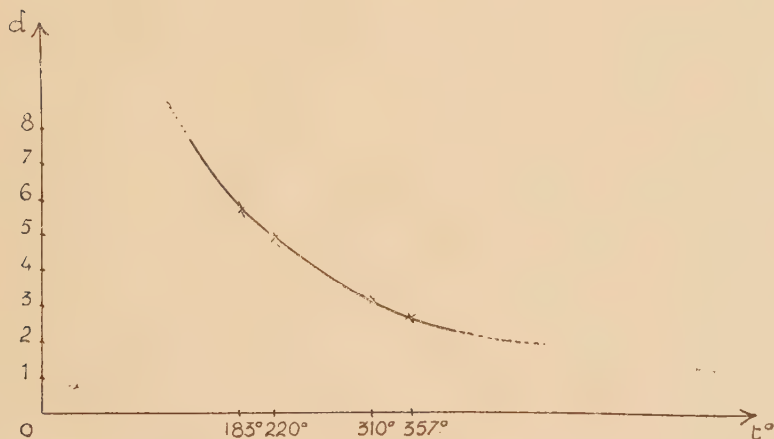
Les résultats ont été les suivants :

Dans la vapeur d'aniline à 183° — densité gazeuse égale : 5,8.

Dans la vapeur de nitrotoluène à 220° — densité gazeuse égale à : 4,6.

Dans la vapeur de diphénylamine à 310° — densité gazeuse égale à : 3,1.

Dans la vapeur de Mercure à 357° — densité gazeuse égale à : 2,6.



Courbe des densités gazeuses en fonctions de la température

(¹) MM. Grignard et Muret (*Bull. Soc. Chim.*, 1925, pp. 492, 690).

Nous sommes en accord complet avec Köchlin et Heumann⁽¹⁾ qui donnent les résultats suivants :

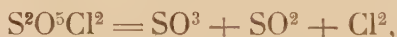
Dans la vapeur d'aniline à 183° . . . $d = 5,8$

Dans la vapeur de naphthaline à 212° . . . $d = 4,7$

Dans la vapeur de Soufre à 442° . . . $d = 2,5$

Décomposition du chlorure de pyrosulfuryle par la chaleur.

En présence de ces valeurs de la densité gazeuse, décroissant à mesure que la température de l'expérience s'élevait, nous nous sommes demandé si nous n'avions pas à faire à une décomposition du chlorure de pyrosulfuryle, opérant ainsi une scission de la molécule en SO^3 , SO^2 et Cl^2 , suivant l'équation :



2 volumes de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ donnant ainsi 6 volumes de gaz décomposés, en admettant la décomposition totale. Remarquons qu'à la température de la vapeur de Mercure nous avons eu une densité de vapeur de 2,6 tendant vers la densité limite, assignée par la loi d'Avogadro au chlorure de pyrosulfuryle entièrement scindé en ses éléments : $d = \frac{7,4}{3} = 2,4$.

A 442°, Köchlin et Heumann⁽¹⁾ se rapprochaient davantage de cette valeur limite.

Nous avons mis en évidence cette décomposition en opérant de la façon suivante :

Nous faisons arriver goutte à goutte, à la vitesse de 10 gr. à l'heure environ, du chlorure de pyrosulfuryle pur, dans un tube en verre chauffé, au moyen d'un enroulement électrique, vers 300°.

Nous refroidissions brusquement les gaz, dès leur sortie du

(1) *C. R. Académie des Sciences*, 1883, t. 16 (1^{re} partie), p. 479.

four électrique, par un réfrigérant soudé au tube laboratoire et maintenu aux environs de 10°. Nous fixions ainsi le mélange gazeux dans la composition qu'il avait dans le tube laboratoire.

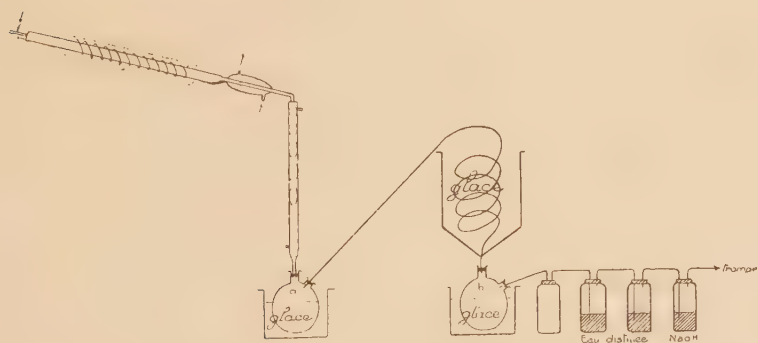
Un premier ballon (*a*), énergiquement refroidi par un mélange de glace et de sel, nous permettait de condenser la majeure partie des produits.

Un second ballon (*b*), également refroidi et muni d'un bon réfrigérant à spirales, recueillait les produits non condensés dans (*a*).

Enfin, quatre flacons étaient reliés au ballon (*b*) : un premier flacon servait de flacon de sûreté, les deux autres contenaient de l'eau distillée et enfin le quatrième flacon contenait une solution de soude.

Un cinquième flacon à soude pouvait servir de témoin, mais son emploi s'est, en général, montré inutile.

Le schéma de l'appareil est le suivant :



Pendant tout le temps de l'expérience, il est nécessaire d'établir, au moyen de la trompe, une légère dépression dans l'appareil, autant pour diminuer les pertes que pour faciliter le mouvement gazeux.

Il est bon d'employer des bouchons en caoutchouc, bien ajustés et soigneusement paraffinés, pour éviter leur attaque.

L'appareil étant en marche, nous avons observé tout d'abord

la formation de vapeurs blanches très lourdes qui venaient se condenser dans le réfrigérant et dans le ballon (a).

Au bout de quelques instants, les ballons (a) et (b) se coloraient en jaune verdâtre, indiquant nettement la présence du chlore.

Presque tous les produits liquides se condensaient en (a) et nous n'en avons obtenu que quelques gouttes dans le second ballon.

Dans les deux premiers flacons à eau distillée, nous avons décelé SO^2 par son action sur l'eau de Brome et sur le permanganate de potasse.

Dans le flacon à soude, nous avons décelé l'ion Cl , par ses réactifs habituels.

Dans les liquides condensés, nous avons obtenu au fractionnement de l' SO^3 vers 46° et du chlorure de pyrosulfuryle inaltéré, vers 138° - 140° sous pression normale.

Nous avons obtenu cet SO^3 parfaitement cristallisé.

Etude quantitative de la décomposition.

Nous sommes parti de 28 grammes de chlorure de pyrosulfuryle et avons obtenu à la distillation 5 grammes d' SO^3 environ.

Dans les flacons à eau distillée, nous avons oxydé la solution d' SO^2 par le Brome et dosé le Soufre de la façon habituelle.

Nous avons obtenu ainsi une quantité correspondante d' SO^2 égale à 4 grammes.

Dans le flacon à soude, nous avons trouvé $\text{SO}^2 = 1 \text{ gr. } 2$, soit un total de $\text{SO}^2 = 5 \text{ gr. } 2$

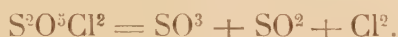
Dans les flacons à eau distillée, nous avons dosé l' HCl formé et obtenu $\text{Cl} = 4.03$.

Dans le flacon à soude, après oxydation des hypochlorites en chlorates et réduction par du sulfite en excès, nous avons dosé : $\text{Cl} = 1 \text{ gr.}$ Soit en tout $\text{Cl} = 5 \text{ gr. } 03$

Nous avons donc obtenu les rapports suivants pour les volumes :

$$\frac{\text{SO}^2}{\text{Cl}^2} = 1,14 \qquad \frac{\text{SO}^3}{\text{SO}^2} = 0,76 \qquad \frac{\text{SO}^3}{\text{Cl}^2} = 0,88$$

au lieu de la valeur 1 que devraient avoir ces trois rapports, la décomposition se faisant suivant :



Ces rapports nous montrent nettement que nous avons un excès de SO^2 sur Cl^2 et sur SO^3 . Ceci s'explique facilement, car nous savons toute la difficulté que l'on a à condenser complètement SO^3 , même avec une excellente réfrigération. Donc, d'un côté nous avons eu des entraînements d' SO^3 dans l'appareil, qui nous ont automatiquement donné un excès de Soufre que nous avons imputé à SO^2 . D'autre part, il est certain que nous avons eu des pertes d' SO^3 au moment de sa distillation et de sa pesée.

D'après ces considérations, nous voyons que les rapports trouvés plus haut se rapprochent de la théorie avec une précision suffisante pour justifier notre hypothèse.

La présence de SO^2 dans les deux premiers flacons s'explique aisément par la très grande solubilité, dans l'eau de l' SO^2 , par rapport à celle du chlore.

Les flacons d'eau distillée contiennent donc, en dissolution, une quantité d' SO^2 bien plus grande que celle qui pourrait être oxydée par le chlore, lui-même dissous. Cet excès d' SO^2 se retrouve en solution, inaltéré.

Nous avons fait une seconde opération pour confirmer nos premiers dosages.

Nous sommes parti de 38 grammes de chlorure de pyrosulfuryle, avec la même réfrigération que dans le cas précédent. Cependant, dans cette expérience, nous avons fait passer les gaz dégagés dans un long tube horizontal contenant du Bioxyde de Sodium.

L'action des gaz est vive.

Nous avons dosé SO^4Na^2 formé et les hypochlorites et chlorates réduits à l'état de chlorures. Nous avons trouvé :

$$\frac{\text{SO}^2}{\text{Cl}^2} = 0,85 \qquad \frac{\text{SO}^3}{\text{SO}^2} = 1,2 \qquad \frac{\text{SO}^3}{\text{Cl}^2} = 1$$

Aux erreurs d'expériences près, ces rapports sont en accord avec nos premières mesures qui vérifient la décomposition du chlorure de pyrosulfuryle par la chaleur en anhydride sulfurique, anhydride sulfureux et chlore suivant l'équation donnée.

Nous n'avons pu avoir de précision plus grande dans nos expériences.

Ayant mis en évidence la scission de la molécule de chlorure de pyrosulfuryle en ses éléments constitutifs, la question se posait de savoir si nous étions en présence d'une décomposition pure et simple, ou bien d'un phénomène réversible, c'est-à-dire d'une dissociation.

Pour cela, il fallait vérifier si l'équation réversible :



pouvait être satisfaite.

Nous avons essayé de reproduire le chlorure de pyrosulfuryle en faisant barboter des courants de SO^2 et de Cl dans de l'oléum et faisant passer le mélange de ces deux gaz chargés d' SO^3 , par entraînement, dans le tube chaud et froid, à des températures variant entre 100° et 250° .

Nous avons opéré soit en présence de terre d'infusoires, soit en présence de charbon de masque activé, comme catalyseurs, nous n'avons jamais pu mettre en évidence la moindre formation de chlorure de pyrosulfuryle.

De même, nous avons fait arriver simultanément de l' SO^3 , de l' SO^2 et du Cl sur du camphre refroidi à zéro degré. Dans le liquide mobile obtenu, nous avons caractérisé la présence de chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 , mais jamais de chlorure de pyrosulfuryle.

Nous avons pensé alors qu'il serait peut-être possible de remonter au chlorure de pyrosulfuryle en partant d' SO^3 et de chlorure de sulfuryle, SO^2Cl^2 , et, par là même, de vérifier l'équation réversible :



Nous montrerons, en effet, plus loin, que la formation de chlorure de sulfuryle est une première phase de l'action de la chaleur sur le chlorure de pyrosulfuryle.

Pour cela, nous avons préparé de l' SO^3 et de l' SO^2Cl^2 aussi purs que possible et avons effectué leur mélange suivant les proportions indiquées par la théorie. La dissolution s'effectue très bien.

Nous avons chauffé le tout en tube scellé à des températures variant entre 80° et 250° , soit sans catalyseur, soit en présence de terre d'infusoires ou de charbon actif. Nous avons ensuite laissé refroidir lentement.

A la distillation, les substances se sont retrouvées inaltérées, sans trace de chlorure de pyrosulfuryle. Nous avons essayé cette réaction en présence d'une trace de chlorure de pyrosulfuryle comme catalyseur, également sans résultat.

Nous avons de même traité la solution d' SO^3 dans SO^2Cl^2 , dans le tube chaud et froid, en présence des catalyseurs habituels, à des températures variant entre 80° et 100° ; nous avons essayé la préparation du chlorure de pyrosulfuryle en partant de $\text{SO}^3 + \text{SO}^2\text{Cl}^2$ dans l'appareil qui nous a servi à préparer ce corps en partant de CCl^4 et d' SO^3 , dans les mêmes conditions. Enfin un tube scellé contenant SO^3 et SO^2Cl^2 en quantités bien déterminées, avec 2 % de charbon activé, comme catalyseur, a été exposé pendant sept heures à l'influence des rayons ultra-violet.

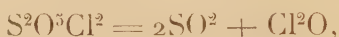
Toutes ces tentatives sont restées infructueuses et les substances se sont toujours retrouvées inaltérées à la distillation.

Remarquons que la réaction que nous voulions effectuer :



est, d'après Berthelot, une réaction endothermique, absorbant 5,4 calories. Nous avons pensé que là était peut-être la cause de notre insuccès.

Il pouvait très bien se faire que pendant un temps extrêmement court, le chlorure de pyrosulfuryle donne au moment de sa décomposition la relation suivante :



les produits de décomposition réagissant par la suite l'un sur l'autre pour donner les éléments que nous avons déjà obtenus : SO^3 , SO^2 , Cl^2 .

Dès lors, il aurait été possible de vérifier la relation :



qui, elle, serait exothermique.

Nous avons essayé de le faire en faisant arriver le Cl^2O en même temps que de l' SO^2 dans du CCl^4 refroidi et agité mécaniquement. Nous avons laissé l'appareil en marche pendant trois heures.

De même, nous avons fait arriver Cl^2O dans de l' SO^2 en dissolution dans du camphre, et enfin, nous avons fait passer un mélange de Cl^2O et d' SO^2 sur du charbon actif.

Dans ces expériences, nous n'avons jamais constaté la formation de chlorure de pyrosulfuryle.

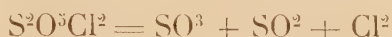
Enfin, comme dernière ressource, nous avons pensé que peut-être si nous formions de l' SO^3 naissant, il serait plus actif pour se combiner avec SO^2Cl^2 .

Pour cela, nous faisons passer un mélange de SO^2Cl^2 en vapeurs et d' SO^2 en grand excès sur du Fe^2O^3 ⁽¹⁾ placé dans un tube porté vers 100°. En même temps passait un courant d'oxygène.

L'expérience a été encore négative.

(1) Cet Fe^2O^3 a été préparé au laboratoire en calcinant un mélange de 100 gr. de SO^4Fe et 300 gr. de NaCl . Comme support, nous avons employé la bourre d'amiante.

Nous concluons donc avec Ogier que les équations



et même



ne sont pas réversibles.

Le chlorure de pyrosulfuryle subit donc une décomposition sous l'action de la chaleur, et non une dissociation.

Cependant, dans l'esprit d'Ogier, cette conclusion n'était pas très nette, car si d'une part ses expériences lui avaient montré que la synthèse de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ est impossible à réaliser en partant des éléments constitutifs, d'autre part, il avait opéré sur des Dumas et n'avait jamais constaté de changement dans la composition moléculaire du chlorure de pyrosulfuryle condensé.

C'était donc que les éléments se combinaient par refroidissement; donc il y avait eu dissociation et non décomposition?

Pour lever cette contradiction, nous avons chauffé du chlorure de pyrosulfuryle pur au bain d'huile, avec un réfrigérant à reflux, pendant vingt minutes environ.

Nous avons ensuite laissé refroidir lentement, et pour être dans des conditions absolument identiques à celles d'un Dumas, nous avons soigneusement fermé le ballon dans lequel nous avions opéré ⁽¹⁾.

Nous avons constaté que si à l'analyse, nous ne pouvions déceler aucun changement de composition important, ou fractionnement, au contraire, nous isolions très nettement de l' SO^3 qui cristallisait.

Ogier travaillait sur des quantités beaucoup trop faibles de produit pour pouvoir mettre ce phénomène en évidence.

Il était normal de supposer que la décomposition du chlorure de pyrosulfuryle devait s'effectuer en deux phases :

1° Décomposition suivant :



(1) Dans cette expérience le bain d'huile est resté entre 180° et 190°.

2° Décomposition du SO^2Cl^2 en Cl^2 et SO^2 suivant :



Or, nous savons que la deuxième équation représente une réaction réversible.

Nous écrirons donc les deux phases de la façon suivante :



Il est difficile de montrer l'existence de SO^2Cl^2 par simple fractionnement, car :

Ou bien nous avons opéré vers 180° et à cette température $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ étant peu décomposé, la quantité de SO^2Cl^2 est trop faible pour pouvoir être isolée ; ou bien nous avons opéré à plus haute température vers 300° par exemple et SO^2Cl^2 n'existe plus, étant lui-même scindé presque totalement en ses deux éléments.

Nous avons pensé que l'on pourrait peut-être mettre ces deux phases en évidence, en effectuant des mesures de densité gazeuse par la méthode de Mayer, mais en opérant dans une atmosphère de chlore par exemple.

En effet, de cette façon, nous devons, sinon empêcher, du moins diminuer la dissociation du SO^2Cl^2 et ainsi mesurer une densité gazeuse qui tendrait, non plus vers $\frac{7.4}{3}$, mais vers $\frac{7.1}{2}$.

Par cette méthode, quoiqu'ayant mesuré des densités gazeuses toujours supérieures aux densités mesurées dans l'air, dans les mêmes conditions, nous n'avons jamais eu de résultats assez concordants entre eux, pour nous permettre de conclure nettement.

La principale cause d'erreur que nous avons rencontrée a été la solubilité, non négligeable, du chlore dans l'eau, même saturée de sel marin.

D'ailleurs cette solubilité varie constamment et il est difficile de faire les corrections nécessaires.

Pour tourner la difficulté, nous avons alors employé la méthode de Mayer, mais avec un appareil transformé de façon à effectuer non plus les mesures à pression constante, mais à volume constant, en éliminant les causes d'erreur précédentes.

Nous avons opéré dans l'air, dans une atmosphère d'anhydride sulfureux, et enfin dans une atmosphère de chlore.

En même temps, nous avons fait des essais comparatifs avec le chlorure de sulfuryle, dans les mêmes conditions.

Nous avons fait les expériences à trois températures différentes :

1° Dans la vapeur d'aniline à 183°;

2° Dans la vapeur de mercure à 357°;

3° Dans la vapeur de nitrotoluène [température intermédiaire] 210°.

La méthode est celle de Lumsden⁽¹⁾; voici la description de l'appareil et le principe de cette méthode :

Le petit tube capillaire (*a*), porté par le long tube laboratoire de l'appareil de Mayer, communique par un solide caoutchouc avec un autre tube capillaire (*a b*) portant un robinet *r*.

Un autre tube capillaire, de même diamètre, est soudé en *S* et communique par un caoutchouc à vide, bien ajusté, avec un autre tube capillaire mobile, également de même diamètre. Ce dernier capillaire porte un petit tube à entonnoir soudé. On verse du mercure jusqu'à un niveau *t't*.

Une règle graduée *A B* permet de mesurer les déplacements de niveau du mercure, et par conséquent les variations de pression à l'intérieur de l'appareil au moyen d'un index mobile qui permet de repérer les deux niveaux extrêmes du mercure.

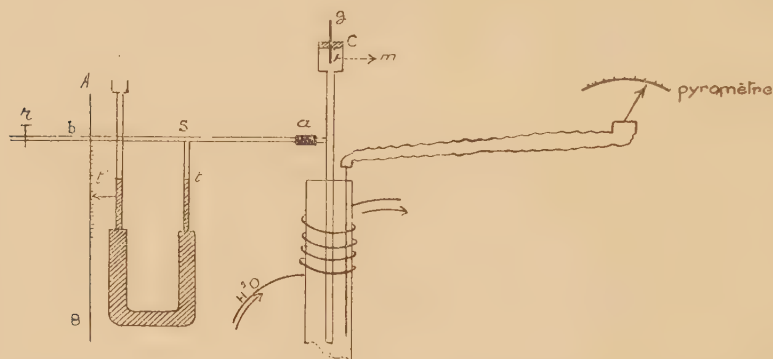
L'opération était conduite comme pour un Mayer ordinaire.

(¹) *Practical physical Chemistry*, by FINDLEY.

Pour constater l'équilibre de température, on ouvrait le robinet *r*, jusqu'à ce que le mercure n'accuse plus aucune variation de niveau en *t t'*, après fermeture du robinet.

Le tube de Mayer était fermé par un bouchon en caoutchouc *C* exactement ajusté. Ce bouchon était percé d'un trou dans lequel couissait, à frottement dur, un petit agitateur *g* ; ceci dans le cas où l'expérience s'effectuait dans l'air.

La substance sur laquelle on opérait était contenue dans une ampoule scellée, exactement remplie⁽¹⁾, que l'on introduisait en *m* et que l'on faisait tomber, au moment voulu, dans le tube laboratoire, en manœuvrant le petit agitateur *g*.



Dans le cas où l'expérience s'effectuait dans SO_2 ou dans Cl , un long tube remplaçait l'agitateur et plongeait jusqu'au fond du tube laboratoire. Nous faisons arriver le gaz sec et pur par ce tube, que nous relevons peu à peu une fois que l'air avait été chassé. A la limite, le tube fermé par une pince de Mohr, remplaçait l'agitateur *g* dont il a été déjà question, et l'ampoule était introduite de la même façon, par la même manœuvre.

Quand nous opérions dans Cl , un petit index d'acide sulfurique était introduit en *t* pour éviter l'attaque du mercure.

Avant de faire toute expérience, il convenait de procéder,

(¹) Il est nécessaire de remplir exactement l'ampoule, sans laisser de matelas d'air au sommet, sinon la dilatation du liquide est impuissante à en produire l'éclatement.

à chaque température, à un étalonnage de l'appareil au moyen d'un corps pur connu.

Nous avons employé le Benzène.

Nous avons mesuré l'accroissement de pression Δp , mesuré par la dénivellation du mercure, produit par une masse m de Benzène. Nous en avons déduit l'accroissement $\Delta'p$ produit par la molécule entière, soit :

$$\Delta'p = \Delta p \times \frac{78}{m}.$$

Nous avons ensuite employé une masse m' du corps à étudier et mesuré la dénivellation $\Delta''p$. Pour obtenir la dénivellation $\Delta'p$ que l'on doit obtenir avec une molécule de Benzène, c'est-à-dire produite par le volume moléculaire à la température considérée, il aurait fallu employer un poids de substance de

$$M = m' \cdot \frac{\Delta'p}{\Delta''p}.$$

M représente le poids moléculaire de la substance étudiée, à la température de l'expérience. On en déduit

$$d = \frac{M}{28,8}.$$

Dans ces manipulations, pour contrebalancer la surpression qui tend à faire augmenter le volume, il convient de manœuvrer le tube capillaire mobile, de façon à maintenir constant le niveau du mercure en t .

Nous avons adapté un réfrigérant extérieur à la partie supérieure du tube en fonte de Mayer, de façon à ne pas avoir des échauffements irréguliers par conductibilité ou rayonnement et par là même des causes d'erreur.

À chaque instant, nous pouvions repérer la température au moyen d'un pyromètre, car nous avons remarqué (surtout pour les températures élevées comme celle de l'ébullition du mercure), que beaucoup d'erreurs de mesures provenaient de ce que les mêmes expériences n'étaient pas répétées dans des conditions identiques de température.

Enfin, nous avons remplacé la laine de verre ou le sable formant amortisseur au fond du tube laboratoire, par des billes de verre. Le nettoyage et le séchage du tube se font ainsi plus rapidement et plus complètement. D'un autre côté, on élimine de cette façon toute cause de catalyse produite par un corps poreux.

Cette méthode donne des résultats à 4 $\frac{0}{0}$ près environ.

Nous avons opéré d'abord dans la vapeur d'aniline à 183°.

Étalonnage avec C ⁶ H ⁶	$m = 0,068$	$\Delta p = 170$	$\Lambda'p = 205.400$
	$m = 0,053$	$\Delta p = 135$	
	$m = 0,034$	$\Delta p = 90$	
S ² O ⁵ Cl ² (air)	$m' = 0,0652$	$\Delta''p = 75$	$d = 6,1$
	$m' = 0,0613$	$\Delta''p = 70$	
S ² O ⁵ Cl ² (Cl)	$m' = 0,08$	$\Delta''p = 80$	$d = 6,95$
	$m' = 0,123$	$\Delta''p = 130$	
	$m' = 0,116$	$\Delta''p = 120$	
S ² O ⁵ Cl ² (SO ²)	$m' = 0,115$	$\Delta''p = 110$	$d = 7,3$
	$m' = 0,136$	$\Delta''p = 130$	
SO ² Cl ² (air)	$m' = 0,05$	$\Delta''p = 74$	$d = 4,4$
	$m' = 0,064$	$\Delta''p = 92$	
SO ² Cl ² (SO ²)	$m' = 0,07$	$\Delta''p = 100$	$d = 4,6$
	$m' = 0,062$	$\Delta''p = 95$	
SO ² Cl ² (Cl)	$m' = 0,06$	$\Delta''p = 90$	$d = 4,56.$
	$m' = 0,099$	$\Delta''p = 174$	

D'après ces mesures, nous voyons que le seul fait d'opérer à volume constant, nous donne un relèvement de la densité gazeuse dans l'air (6,1 au lieu de 5,8). Ceci montre déjà qu'il y a une dissociation à envisager dans la décomposition du chlorure de pyrosulfuryle. Or, cette dissociation ne peut porter que sur SO²Cl² $\rightarrow$ SO² + Cl². Il faut donc que la phase SO²Cl² existe réellement.

D'autre part, nous voyons aisément que la densité gazeuse tend vers 7,4 dans une atmosphère de Cl ou d'SO².

Il faut donc penser que, à la température de 183°, la décom-

position en SO^3 et en SO^2Cl^2 est très peu avancée. La faible quantité de SO^2Cl^2 formée est empêchée de se dissocier, à cause de la présence en excès, des éléments de la dissociation.

Ainsi, la densité trouvée, est voisine de la densité théorique.

Les dernières mesures effectuées sur SO^2Cl^2 nous montrent l'efficacité du Cl et de l' SO^2 sur le déplacement de l'équilibre dans le sens SO^2Cl^2 .

Dans la vapeur de mercure à 357°.

Benzène	$\left\{ \begin{array}{l} m = 0,0630 \\ m = 0,0368 \\ m = 0,0590 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta p = 170 \\ \Delta p = 101 \\ \Delta p = 160 \end{array} \right.$	$\Delta'p = 210,226$
SO^2Cl^2	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,0494 \\ m' = 0,0453 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta''p = 150 \\ \Delta''p = 140 \end{array} \right.$	$d = 2,6$
(air)			
SO^2Cl^2	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,0316 \\ m' = 0,0481 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta''p = 90 \\ \Delta''p = 138 \end{array} \right.$	$d = 2,56$
(SO^2)			
SO^2Cl^2	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,0778 \\ m' = 0,0462 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta''p = 215 \\ \Delta''p = 115 \end{array} \right.$	$d = 2,7$
(Cl)			

Autre tube étalonné :

Benzène	$\left\{ \begin{array}{l} m = 0,0247 \\ m = 0,0569 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta p = 71 \\ \Delta p = 165 \end{array} \right.$	$\Delta'p = 230,134$
SO^2Cl^2	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,0505 \\ m' = 0,0505 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta''p = 158 \\ \Delta''p = 156 \end{array} \right.$	$d = 2,56$
(air)			
SO^2Cl^2	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,0548 \\ m' = 0,0306 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta''p = 165 \\ \Delta''p = 100 \end{array} \right.$	$d = 2,56$
(SO^2)			
SO^2Cl^2	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,0306 \\ m' = 0,0120 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta''p = 100 \\ \Delta''p = 31 \end{array} \right.$	$d = 2,55$
(Cl)			

On peut dire qu'à cette température élevée, la dissociation du chlorure de sulfuryle est totale; ni le volume constant, ni les éléments de la dissociation n'ont d'influence sensible sur le déplacement de l'équilibre. Nous trouvons une densité gazeuse

constante de 2,56. La théorie serait pour SO^2Cl^2 entièrement dissocié $d = \frac{4,68}{2} = 2,34$ (1).

De même, nous trouvons avec le chlorure de pyrosulfuryle, des conclusions identiques :

L'influence du volume constant et des produits de dissociation est nulle.

Nous trouvons $d = 2,6$ par la méthode de Mayer, nous retrouvons ici 2,6 : $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ est complètement décomposé.

Nous avons opéré enfin dans la vapeur du nitrotoluène, à une température de 210° intermédiaire entre les deux précédentes. Nous avons trouvé :

Benzène	$\left\{ \begin{array}{l} m = 0,0397 \\ m = 0,0469 \end{array} \right.$	$\Delta p = 100$ $\Delta p = 117$	$\Delta'p = 195.000$
$\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,0713 \\ m' = 0,07 \end{array} \right.$	$\Delta''p = 90$ $\Delta''p = 90$	$d = 4,95$
(air)	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,0768 \\ m' = 0,0623 \end{array} \right.$	$\Delta''p = 90$ $\Delta''p = 74$	$d = 5,73$
$\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,103 \\ m' = 0,053 \end{array} \right.$	$\Delta''p = 120$ $\Delta''p = 62$	$d = 5,75$
(Cl)	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,049 \\ m' = 0,0464 \end{array} \right.$	$\Delta'p = 76$ $\Delta''p = 74$	$d = 4,25$
SO^2Cl^2	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,068 \\ m' = 0,052 \end{array} \right.$	$\Delta''p = 100$ $\Delta''p = 80$	$d = 4,55$
(SO ²)	$\left\{ \begin{array}{l} m' = 0,058 \\ m'' = 0,116 \end{array} \right.$	$\Delta''p = 90$ $\Delta''p = 177$	$d = 4,45$
SO^2Cl^2			
(Cl)			

Ici, l'influence du volume constant se fait sentir. Pour $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ nous trouvons dans l'air, par la méthode ordinaire de Mayer, $d = 4,6$.

De même, les influences de SO^2 et de Cl sont facilement observables.

(1) Pour SO^2Cl^2 non dissocié, la densité gazeuse théorique est de $\frac{135}{28,8}$ soit $d = 4,68$.

Les conclusions sont les mêmes pour SO^2Cl^2 .

Il résulte donc de ces mesures que : chaque fois que la température n'atteint pas une certaine limite (aux environs de 200°) au-dessus de laquelle le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 est en majeure partie dissocié, nous avons nettement mis en évidence l'influence du volume constant sur la densité gazeuse, de même que l'influence des facteurs SO^2 et Cl^2 .

Ceci nous montre clairement que nous devons discerner une dissociation parmi la décomposition du chlorure de pyrosulfuryle, cette dissociation, d'après nos expériences et nos mesures, ne pouvant porter que sur le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 .

Nous pensons avoir montré de la sorte que la décomposition du chlorure de pyrosulfuryle peut bien s'écrire en deux phases :



CHAPITRE III

ACTION DE L'EAU SUR LE CHLORURE DE PYROSULFURYLE (1)

L'eau, ajoutée même en faible quantité, trouble le chlorure de pyrosulfuryle.

Quand on verse du chlorure de pyrosulfuryle dans un excès d'eau, il tombe au fond du vase en se troublant, devient laiteux et se dissout lentement sans violence. Il diffère notablement en ce point de la chlorhydrine sulfurique qui réagit, même en faible quantité, très violemment sur l'eau.

C'est même là un moyen très sûr de vérifier qualitativement si du chlorure de pyrosulfuryle contient de l' SO^3 ou de la chlorhydrine sulfurique.

Nous avons voulu voir comment se comportait du chlorure de pyrosulfuryle mis en contact avec un grand excès d'eau. Nous nous sommes servi de la méthode des conductibilités électriques.

Nous avons mis dans un bécher 0 gr. 958 de $\text{S}^2\text{O}_5\text{Cl}^2$ en présence de 200 cc. d'eau à 15° et maintenue à cette température.

Nous agitions le tout mécaniquement, à la vitesse d'environ 20 tours à la minute.

Nous avons mesuré initialement une résistance de 125 ohms, entre des électrodes en platine de 0 cm. 5 de surface, distantes de 1 cm.

Cette résistance diminua rapidement à mesure que le chlorure de pyrosulfuryle disparaissait et arriva au bout de 27' à une valeur constante de 12 ohms. A ce moment, il ne restait plus trace de chlorure de pyrosulfuryle; tout était dissous.

Nous avons fait l'expérience inverse, c'est-à-dire mélangé

(1) MM. Grignard et Muret, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, pp. 492 et 690.

des quantités de HCl et d' SO_4H^2 exactement titrées, de façon à avoir dans 200 cc. de solution, une concentration en HCl et en SO_4H^2 correspondant à la concentration indiquée par la théorie, soit 0 gr. 958 de chlorure de pyrosulfuryle dissous dans l'eau, suivant l'équation d'hydrolyse totale ⁽¹⁾ :

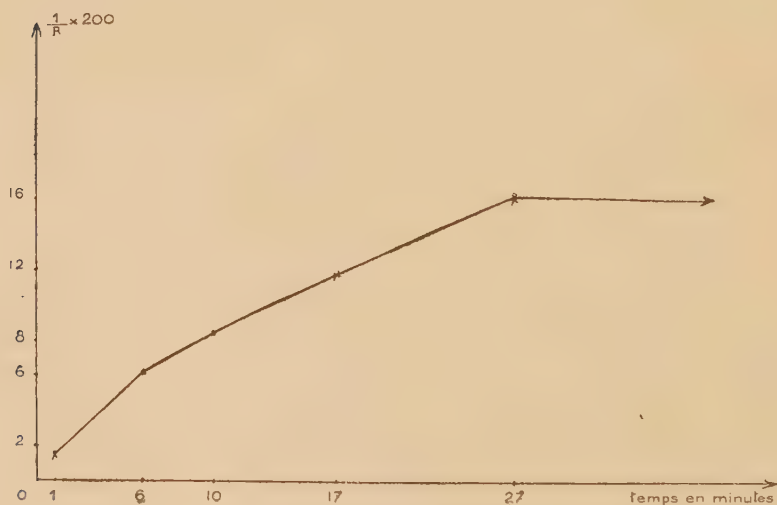


Cette solution a donné immédiatement une résistance de 12 ohms.

Ceci nous montre que dès que le chlorure de pyrosulfuryle a été dissous par l'eau, son hydrolyse a été immédiate.

Contrairement à la théorie admise, ce n'est pas son hydrolyse qui est lente, mais c'est sa dissolution par l'eau. Il y a une grande différence entre les deux conceptions, au point de vue physico-chimique.

Ces mesures pourraient servir de critérium de pureté pour le chlorure de pyrosulfuryle que nous avons préparé.



⁽¹⁾ Nous verrons que cette hydrolyse totale ne s'effectue qu'en présence d'un fort excès d'eau,

Voici la courbe représentative de la vitesse d'hydrolyse de 0 gr. 958 de chlorure de pyrosulfuryle dans 200 cc. d'eau à 15°, avec une agitation de 20 tours à la minute.

Nous avons porté en ordonnées les valeurs de $\frac{I}{R} \times 200$ qui sont à chaque instant proportionnelles à la quantité de chlorure de pyrosulfuryle hydrolysée.

En abscisses, nous avons porté les temps en minutes.

Les diverses résistances mesurées au cours de l'expérience, au pont de Kohlrausch, ont été les suivantes :

Après :	1'	—	125 ^ω	$\frac{I}{R} \times 200 = 1,6$
	4'	—	47 ^ω	
	6'	—	32 ^ω	$\frac{I}{R} \times 200 = 6,2$
	8'	—	26 ^ω	
	10'	—	24 ^ω	$\frac{I}{R} \times 200 = 8,3$
	12'	—	23 ^ω	
	17'	—	17 ^ω	$\frac{I}{R} \times 200 = 11,7$
	27'	—	12 ^ω	$\frac{I}{R} \times 200 = 16,6$

A partir de 27', la résistance est restée constante et égale à 12^ω — tout était hydrolysé.

Par l'examen de cette courbe, nous voyons que l'hydrolyse du chlorure de pyrosulfuryle n'est pas une fonction linéaire du temps. La courbe affecte une allure parabolique.

C'est une constatation que nous ferons chaque fois que nous aurons, dans ce travail, à étudier un cas d'hydrolyse.

La vitesse d'hydrolyse décroît, à mesure que dans la solution, la concentration en ions $\left(\frac{+}{H}\right)$ augmente.

De même, nous obtenons une courbe très régulière, si nous

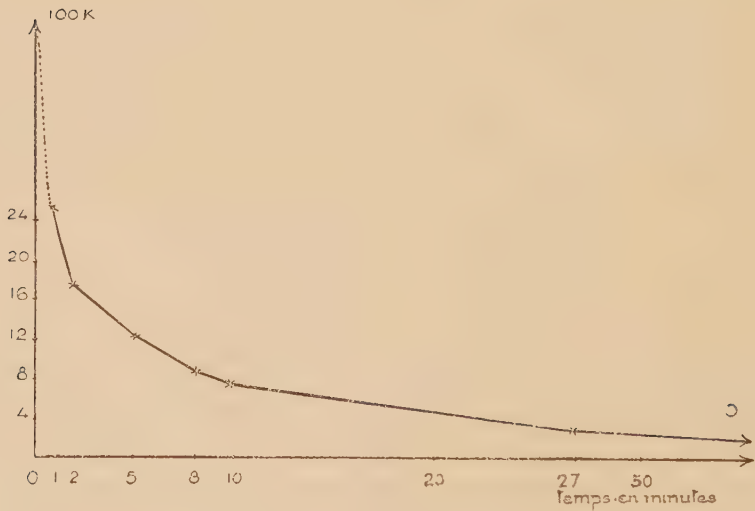
représentons les variations de la valeur de K donnée par la formule :

$$K = \frac{1}{t} \cdot \log_e \frac{R_0}{R}$$

en fonction du temps et des résistances mesurées.

R_0 sera pris égal à 125^{ω} . L'origine du temps sera donc pris à 1 minute, ce qui revient à décaler le temps de la même quantité, vers l'origine. Nous avons mesuré

Après :	1'	—	125^{ω}
	2'	—	70^{ω}
	5'	—	38^{ω}
	8'	—	26^{ω}
	10'	—	24^{ω}
	27'	—	12^{ω}



Courbe ⁽¹⁾ des variations de $K = \frac{1}{t} \log_e \frac{R_0}{R}$

Nous avons constaté que la résistance électrique du chlo-

⁽¹⁾ Nous avons porté en ordonnées les valeurs de $100k$. D'autre part, dans la formule $K = \frac{1}{t} \log_e \frac{R_0}{R}$, les valeurs de $\log_e \frac{R_0}{R}$ ont été multipliées par 0,434.

rure de pyrosulfuryle pur est très grande et de l'ordre de 20.000 ohms.

L'allure de la réaction change complètement si, au lieu de faire agir un grand excès d'eau sur le chlorure de pyrosulfuryle, nous faisons agir de l'eau en quantité limitée.

Par exemple, en faisant agir une molécule d'eau sur une molécule de chlorure de pyrosulfuryle, ce dernier tombe au fond du vase à réaction, la masse s'échauffe et un abondant dégagement gazeux prend naissance.

Au bout de quelques instants, la réaction se calme d'elle-même.

Dans les gaz dégagés, nous avons reconnu la présence d' SO^2 et de chlore.

Nous avons reconnu l' SO^3 à son action sur le permanganate, sur l'eau de brome, et également en employant le procédé suivant :

Nous mettions une quantité déterminé de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Cl}^2$ dans un flacon à deux tubulures. Par une boule à brome, nous introduisons la quantité d'eau équimoléculaire.

A la seconde tubulure était adapté un réfrigérant muni d'un tube à dégagement se rendant dans un flacon laveur à SO^4H^2 . Les gaz dégagés barbotaient dans SO^4H^2 et abandonnaient ainsi complètement leur humidité et les produits liquides entraînés. Ensuite ces gaz étaient amenés dans un tube horizontal contenant Na^2O^2 .

L'action des gaz est vive et la masse s'échauffe. Nous avons reconnu, après passage des gaz, la formation de SO^4Na^2 . Un essai de contrôle fait avec NaOH à la place de Na^2O^2 n'a donné lieu à aucune formation de SO^4Na^2 . Cette formation de sulfate de soude était donc bien due à l'action oxydante de Na^2O^2 sur SO^2 , et non à l'entraînement de SO^4H^2 ou bien de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$.

Cette méthode nous a également permis de caractériser l'ion Cl dans les produits formés au cours de la réaction des gaz sur Na^2O^2 .

Le chlore a également été reconnu de façon très nette à sa

couleur, son odeur et à ses propriétés oxydantes en milieu aqueux (abondante mise en liberté d'iode, avec KI comme réactif).

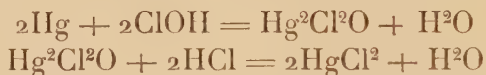
Nous avons reconnu qu'en présence d'une molécule d'eau il se passait la réaction suivante :



SO^2 a été mis en évidence comme il a été dit précédemment.

Le ClOH a été mis en évidence par la méthode donnée par le traité d'analyse qualitative de Treadwell.

On fixe le ClOH avant qu'il n'ait réagi sur l' SO^2 , par du mercure en excès. Avec ClOH , il y a formation de chlorure mercurique basique gris $\text{Hg}^2\text{Cl}^2\text{O}$ soluble dans HCl , en donnant HgCl^2 :



tandis que le chlore seul donne du chlorure mercurieux HgCl insoluble dans HCl et blanc (calomel).

Nous avons, en réalité, constaté la présence des deux. Le chlore doit provenir, sans doute, d'une action secondaire de SO^2 sur ClOH suivant l'équation :



Le liquide total résiduel a des propriétés oxydantes beaucoup plus intenses que celles des solutions de chlore, nous l'avons vérifié avec du sulfure de plomb.

Heumann et Billitz ⁽¹⁾ avaient étudié l'action d'une molécule d'eau sur une molécule de chlorure de pyrosulfuryle et signalé que si on distille une molécule de chlorure de pyrosulfuryle en présence d'une molécule d'eau, on recueille de la chlorhydrine sulfurique, selon l'équation :



(1) *Berichte*, 1883, t. 16 (1^{re} partie), p. 485.

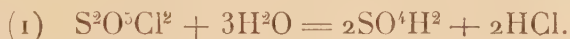
Nous avons en effet vérifié cette réaction. Mais Heumann et Billitz n'avaient pas signalé la formation, à froid, de ClOH et d' SO^3 . Il y a donc tout lieu de penser que la chlorhydrine sulfurique obtenue par distillation d'une molécule d' H^2O , en présence d'une molécule de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$, provient précisément de l'action de ClOH sur SO^3 , produits formés transitoirement.

Ceci aurait lieu suivant le schéma :



Action de trois molécules d'eau sur une molécule de chlorure de pyrosulfuryle.

L'action de trois molécules d'eau sur une molécule de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$, devrait conduire théoriquement à l'équation :



Or, nous avons constaté, avec trois molécules d' H^2O à peu près les mêmes phénomènes qu'avec une molécule : réaction très violente, vif dégagement gazeux, abondante mise en liberté d'iode en présence de KI .

Nous avons pu constater, de plus, que la réaction (1) n'était pas totale et s'arrêtait d'elle-même, le liquide se séparant en deux couches :

La couche supérieure constituée par un liquide huileux, dont nous nous occuperons plus loin, et la couche inférieure, constituée en majeure partie par du chlorure de pyrosulfuryle inaltéré, coloré en jaune par des composés chlorés.

Ainsi donc, cette réaction apparaissait nettement comme une réaction d'équilibre ⁽¹⁾.

(1) Nous avons pu conserver pendant un mois environ du chlorure de pyrosulfuryle en présence d'eau, suivant les proportions définies, sans obtenir de réaction totale.

Nous avons essayé de l'étudier au moyen des conductivités électriques. Malheureusement, la présence des deux couches liquides, et la violence de la réaction compliquaient tellement l'expérience que nous avons dû y renoncer.

Quoi qu'il en soit, nous avons pu constater que dans ces conditions l'hydrolyse s'arrête d'elle-même, et un état d'équilibre prend naissance quand la couche supérieure aqueuse a atteint une acidité correspondant, en poids, à 56 gr. 5 ⁰/₀ de NaOH.

Si donc nous voulons effectuer l'hydrolyse complète du chlorure de pyrosulfuryle nous devons opérer en présence d'un grand excès d'eau, de manière à déplacer l'équilibre dans le sens de l'hydrolyse totale.

Dans le cas de l'hydrolyse incomplète, examiné en premier lieu, la couche supérieure, qui pouvait se décanter facilement, était formée de globules huileux. Cette couche était soluble dans l'eau, sans violence, et rongait le papier.

Heumann et Billitz ⁽¹⁾ avaient déjà signalé la formation de cette couche huileuse et avaient été fort intrigués par sa présence.

Cependant, ils n'en ont donné aucune analyse et l'ont simplement caractérisée, dans leur mémoire, comme « ne passant pas à 280° ».

Nous avons tenté d'isoler ces globules huileux et de les analyser :

Opérant sur 21 gr.5 de $S^2O^5Cl^2$ et 5 gr.4 d' H^2O , nous avons recueilli 10 gr. de liquide huileux surnageant; nous l'avons desséché plusieurs jours sous le vide et, à l'analyse, nous avons constaté que cette couche huileuse était simplement constituée par de l'acide sulfurique de concentration très voisine de 100 ⁰/₀, contenant quelques traces d'HCl,

⁽¹⁾ *Berichte*, 1883, t. 16, 1^{re} partie, p. 485.

Propriétés oxydantes du chlorure de pyrosulfuryle.

Il résulte de ce qui précède que le chlorure de pyrosulfuryle, en présence de quantités d'eau variant de une à trois molécules pour une de chlorure de pyrosulfuryle, doit posséder des propriétés oxydantes.

Nous avons constaté, en effet, qu'en ajoutant du chlorure de pyrosulfuryle à une solution concentrée de KI, une réaction extrêmement violente se déclare, accompagnée de dégagement de chaleur.

En même temps se manifeste un fort dégagement gazeux, surtout très riche en chlore, tandis qu'une abondante quantité d'iode est mise en liberté.

Peu à peu, cependant, la réaction se calme et on voit bientôt disparaître la coloration foncée de l'iode ; cette disparition est très nette, surtout si on ajoute quelques gouttes d'eau. Ce phénomène est dû à l'oxydation, par l'iode, de l' SO^2 libéré en cours de réaction et resté en solution ⁽¹⁾.

Nous avons tenté d'effectuer des mesures sur le pouvoir oxydant du chlorure de pyrosulfuryle dans les conditions que nous avons déterminées.

Nous avons opéré principalement avec As^2O^3 . Malheureusement nous avons dû bientôt renoncer à ces mesures que nous avons reconnues être impossibles. En effet, nous nous trouvons toujours en présence de deux phénomènes inverses et antagonistes : oxydation et réduction secondaire par SO^2 . Il arrive même que le chlore se dégageant alors que SO^2 reste dissous l'ensemble de la réaction a des propriétés réductrices très nettes.

(1) Ceci, nous l'avons déjà vu en vertu de la moins grande solubilité de Cl qui se dégage, tandis que SO^3 reste en solution.

On pouvait objecter ici qu'il se faisait un chlorure d'iode incolore, mais nous avons vérifié que l'eau de Brome se décolorait de la même façon.

Enfin, dans ces mesures, on rencontre aussi deux difficultés principales :

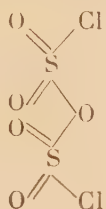
1° L'action de l'eau, en quantité limitée, sur le chlorure de pyrosulfuryle n'est pas totale :

2° Si on opère en solution diluée on tend vers la disparition des propriétés oxydantes.

CHAPITRE IV

MESURES DIAMAGNÉTIQUES ET CONSTITUTION DU CHLORURE DE PYROSULFURYLE⁽¹⁾.

La formule de constitution attribuée au chlorure de pyrosulfuryle est la suivante :



Cependant, le fait d'avoir constaté la formation de ClOH par l'action de l'eau nous a conduit à penser que peut-être une autre formule de constitution, dans laquelle le chlore serait lié à une fonction oxygénée, rendrait mieux compte de la formation de ClOH .

Pour cela, nous nous sommes inspiré des travaux de Pascal, sur la constitution des composés chimiques et sur l'influence de cette constitution sur leur diamagnétisme.

Les expériences citées dans ce travail ont été effectuées au laboratoire, au moyen de la balance magnétique de MM. P. Curie et Chéneveau.

Nous en rappelons brièvement le principe :

Cet appareil consiste en un fil de torsion vertical, portant un petit miroir qui forme un spot pouvant se déplacer sur une règle graduée placée à deux mètres environ.

⁽¹⁾ MM. Grignard et Muret (*Bull. Soc. Chim.*, 1925, p. 690).

Un petit tube spécial, gradué, est suspendu à l'extrémité d'un levier horizontal, lui-même solidaire du fil de torsion.

Ce petit tube est suspendu de telle façon qu'il se trouve placé juste entre les mâchoires d'un aimant mobile pouvant occuper deux positions symétriques par rapport à la position normale du tube.

Ces déplacements de l'aimant sont limités par deux butées. Une quantité déterminée de substance est contenue dans le tube.

A la course de l'aimant entre ses deux butées, correspondent deux maxima du flux magnétique à travers la substance, et par conséquent deux élongations maxima du spot. On prend sur la règle graduée la différence entre ces deux maxima.

Pour chaque substance à examiner, il est nécessaire de faire auparavant :

1° Une opération avec le tube plein d'air, la différence entre les deux spots sera désignée par Δ'' .

2° Une opération avec le tube contenant une masse m' d'eau, la différence entre les deux spots sera désignée par Δ' .

Enfin, on fera l'opération avec le tube contenant une masse m de la substance à étudier, et on prendra la différence des spots maxima, désignée par Δ .

Remarquons ici que ces opérations devront être faites dans les mêmes conditions de température et avec des volumes identiques d'eau et de liquide à étudier.

De plus, Δ , Δ' , Δ'' devront être pris avec leur signe, c'est-à-dire positif si le tube est attiré, et négatif s'il est repoussé. Dans le premier cas, le corps est dit paramagnétique ; dans le second cas, diamagnétique.

En appelant K la susceptibilité spécifique du corps étudié, K' celle de l'eau à 15° égale à $-0,79.10^{-6}$, on a :

$$\frac{K}{K'} = \frac{\Delta - \Delta''}{\Delta' - \Delta''} \times \frac{m'}{m}$$

d'où
$$K = -0,79 \cdot \frac{\Delta - \Delta''}{\Delta' - \Delta''} \times \frac{m'}{m} \times 10^{-6}$$

et la susceptibilité moléculaire sera :

$$K_M = -0,79 \cdot \frac{\Delta - \Delta''}{\Delta' - \Delta''} \times \frac{m'}{m} \times 10^{-6} \times M$$

M étant la masse moléculaire du corps étudié.

Nous avons opéré avec des masses m des corps suivants à des températures très voisines de 15° :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^4\text{H}^2 \text{ amené à } 100 \text{ }^0/0. \\ \text{SO}^2\text{Cl}^2 \\ \text{S}^2\text{O}^5 < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{S}^2\text{O}^5 < \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \end{array} \right.$$

Mesures :

Tube plein d'air Δ'' mesurés	$\left\{ \begin{array}{l} 13,4 \\ 13,4 \\ 13,3 \\ 13,5 \end{array} \right.$	moyenne 13,4	paramagnétique.
$\text{H}^2\text{O } m' = 0,6$ Δ'	$\left\{ \begin{array}{l} 2,2 \\ 2,4 \\ 2,2 \\ 2,3 \end{array} \right.$	moyenne 2,2	diamagnétique.
$\text{SO}^4\text{H}^2 m = 1,2$ Δ	$\left\{ \begin{array}{l} 4,3 \\ 4,5 \\ 4,4 \\ 4,4 \\ 4,5 \end{array} \right.$	moyenne 4,5	diamagnétique.
$\text{SO}^2\text{Cl}^2 m = 0,96$ Δ	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6 \\ 1,5 \\ 1,6 \\ 1,6 \\ 1,5 \\ 1,4 \end{array} \right.$	moyenne 1,5	diamagnétique.

$$\begin{array}{l}
 \text{S}^2\text{O}^5 < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \Delta \quad m = 1,29 \quad \left\{ \begin{array}{l} 1,4 \\ 1,4 \\ 1,5 \\ 1,4 \\ 1,4 \\ 1,5 \end{array} \right. \quad \text{moyenne } 1,4 \quad \text{diamagnétique.} \\
 \\
 \text{S}^2\text{O}^5 < \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \Delta \quad m = 1,12 \quad \left\{ \begin{array}{l} 1,5 \\ 1,6 \\ 1,5 \\ 1,5 \\ 1,6 \\ 1,5 \end{array} \right. \quad \text{moyenne } 1,5 \quad \text{diamagnétique.}
 \end{array}$$

Pour $\text{SO}^2 < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$, cela nous donne :

$$\begin{aligned}
 K &= -0,79 \frac{-4,5 - 13,4}{-2,2 - 13,4} \times \frac{0,6}{1,2} \times 10^{-6} \\
 &= -0,4 \times 10^{-6} \\
 K_m &= -0,4 \times 98 \times 10^{-6} = -392,10^{-7}
 \end{aligned}$$

Pour le chlorure de sulfuryle $\text{SO}^2 < \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$, on a :

$$\begin{aligned}
 K &= -0,79 \times \frac{-1,5 - 13,4}{-2,2 - 13,4} \times \frac{0,6}{0,96} \times 10^{-6} \\
 \text{et } K_m &= -0,79 \times \frac{-1,5 - 13,4}{-2,2 - 13,4} \times \frac{0,6}{0,96} \times 10^{-6} \\
 &\quad \times 135 = -580,10^{-7}
 \end{aligned}$$

Si nous considérons le chlorure de sulfuryle comme le chlorure d'acide de l'acide sulfurique, dans lequel nous considérons le soufre comme hexavalent, il doit être possible de déduire des valeurs des susceptibilités moléculaires trouvées pour l'acide et son chlorure, la valeur du radical commun SO^2 qui est ici le radical des sulfones.

Partons de l'acide sulfurique $\text{SO}^2 < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$.

A la valeur trouvée pour K_m , il faut retrancher la valeur des deux radicaux $\left[< \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right]$.

Les travaux de Pascal ⁽¹⁾ nous indiquent que H compte pour — 29,3.10⁻⁷
 et [— O —] des alcools, éthers, hydrates,
 compte pour — 46. 10⁻⁷
 Soit (OH) → — 75,3.10⁻⁷
 et [2 OH] → — 150,6.10⁻⁷

Donc, le radical (SO²) des sulfones compterait pour :

$$- 392.10^{-7} + 150,6.10^{-7} = - 241,4 \cdot 10^{-7}$$

En partant du chlorure de sulfuryle $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ que l'on peut écrire $\text{O} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{S} \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{Cl}$ et où les deux atomes de Cl sont supposés remplacer les deux (OH) et être unis au même atome de soufre hexavalent, on peut calculer la valeur diamagnétique du radical sulfone (SO²), en retranchant 2 fois la susceptibilité atomique du chlore, soit ⁽²⁾ [— 2 × 201.10⁻⁷] = — 402.10⁻⁷ on aura donc :

$$(\text{SO}^2) = - 580.10^{-7} + 402.10^{-7} = - 178.10^{-7}$$

Or, les tables de Pascal donnent pour le radical des sulfones la valeur :

$$(\text{SO}^2) = - 247.10^{-7}$$

La valeur de ce radical tirée de mesures faites sur SO⁴H² concorderait donc, aux erreurs d'expérience près, avec le résultat de Pascal.

La valeur tirée de SO²Cl² serait trop faible, en valeur absolue, sur celle trouvée avec SO⁴H², de 63,4.10⁻⁷.

Or, Pascal ⁽³⁾ nous indique qu'il y a deux cas de dépréciation diamagnétique :

1° Quand il y a un atome d'hydrogène en position α par rapport à un atome d'halogène.

⁽¹⁾ *Rev. gén. des Sc.*, 1923, pp. 390 et 391.

⁽²⁾ *Rev. gén. des Sc.*, p. 390.

⁽³⁾ *Rev. gén. des Sc.*, p. 393.

2° Quand plusieurs atomes d'halogène sont liés à un même atome polyvalent. Par exemple, il donne une dépréciation de 54.10^{-7} pour la liaison $>C<\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{Cl}}}$.

Dans le composé $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}<\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{Cl}}}$, nous trouverions une dépréciation de 63.10^{-7} du même ordre de grandeur que la précédente. Elle aurait une valeur un peu supérieure peut-être à cause de la liaison des halogènes avec le Soufre, tandis que dans $>C<\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{Cl}}}$ les halogènes sont liés au carbone.

Par ces considérations mêmes est démontrée la formule de constitution du chlorure de sulfuryle, dérivant de $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}<\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{OH}}}$ avec S hexavalent et conservant un S hexavalent, lié à deux halogènes.

Considérons à présent l'acide pyrosulfurique $\text{S}^2\text{O}^5<\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{OH}}}$, et proposons-nous de calculer la valeur diamagnétique du radical (S^2O^5).

Nous avons :

$$\begin{aligned} K_m &= -0,79 \times \frac{-1,4 - 13,4}{-2,2 - 13,4} \times \frac{0,6}{1,29} \times 178 \times 10^{-6} \\ &= -569,6 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

Nous retranchons la valeur de 2 [OH] qui est égale ⁽¹⁾ à $[-150.10^{-7}]$ et il vient :

$$(\text{S}^2\text{O}^5) = -569.10^{-7} + 150.10^{-7} = -419,6.10^{-7}$$

Calculons ce même radical en partant du chlorure de pyrosulfuryle $\text{S}^2\text{O}^5<\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{Cl}}}$, on trouve :

$$\begin{aligned} K_m &= -0,79 \times \frac{-1,5 - 13,4}{-2,2 - 13,4} \times \frac{0,6}{1,12} \times 215 \times 10^{-6} \\ &= -817.10^{-7} \end{aligned}$$

(1) Voir page précédente.

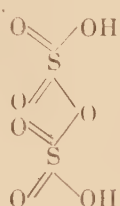
Retranchons la valeur de 2 (Cl), soit (-402.10^{-7}) , il vient :

$$(S^2O^5) = -817.10^{-7} + 402.10^{-7} = -415 \times 10^{-7}$$

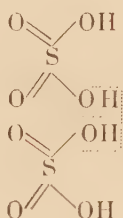
au lieu de $-419.6.10^{-7}$ trouvé plus haut, en partant de l'acide pyrosulfurique.

Donc, ici, aucune dépréciation du diamagnétisme. Nous sommes dès lors déjà certain d'un fait : les deux atomes d'halogène ne sont pas liés à un même Soufre.

On représente l'acide pyrosulfurique de la façon suivante :



résultant de la condensation de deux molécules d'acide sulfurique :



Toujours d'après les travaux de Pascal, déjà cités, calculons la valeur du radical (S^2O^5) en faisant les combinaisons suivantes :

$$1^{\circ} \text{ S hexavalent} \quad (S^2O^5) = 2 \text{ SO}^2 + \text{O}$$

ceci nous donne

$$(S^2O^5) = (-2 \times 247 - 46) 10^{-7} = -540.10^{-7}$$

$$2^{\circ} \text{ S tétravalent} \quad (S^2O^5) = 2 \text{ SO}^3 + \text{O}$$

avec le radical (SO^2) des sulfinates égal à

$$(\text{SO}^2) = -179.10^{-7}$$

ceci nous donne :

$$(S^2O^5) = (-358 - 46)10^{-7} = -404.10^{-7}$$

Enfin, la troisième et dernière façon est :

3° S tétravalent, mais en faisant intervenir le radical (SO) des sulfites égal à -137.10^{-7} .

On a donc :

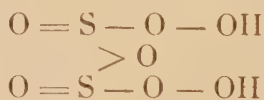
$$(S^2O^5) = 2 SO + 3o$$

$$(S^2O^5) = (-2 \times 137.46 \times 3).10^{-7} = -412.10^{-7}$$

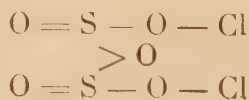
En considérant ces trois hypothèses, nous voyons que c'est la dernière qui donne une valeur diamagnétique du radical (S^2O^5) se rapprochant le plus de nos valeurs trouvées expérimentalement : -415.10^{-7} et -419.10^{-7} .

Il y aurait donc matière à émettre l'hypothèse suivante :

Dans le phénomène de la condensation de So^4H^2 sur lui-même, pour donner naissance à l'acide pyrosulfurique, il y aurait un changement dans la structure même de la molécule, le soufre d'hexavalent, devenant tétravalent. D'autre part, deux atomes d'Oxygène respectivement liés à deux atomes de Soufre par leurs deux valences, ne resteraient unis au Soufre que par une liaison, dans l'acide pyrosulfurique, l'autre valence étant liée à la fonction $-[OH]$, de sorte que la formule de constitution que nous déduirions de nos mesures serait :



Le chlorure de pyrosulfuryle en résulterait immédiatement :



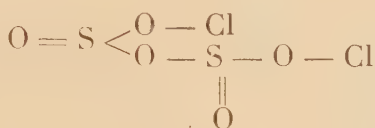
Réfraction moléculaire.

La formule de Lorentz et Lorenz donne :

$$K_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 30,42$$

avec $n = 1,449$, $M = 215$, $d = 1,834$.

Pour la formule de constitution :

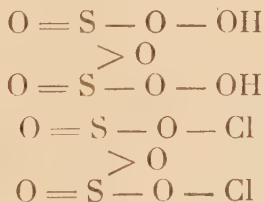


nous trouvons :

$$K_M = 30,63.$$

Les valeurs trouvées avec S bivalent ou S hexavalent diffèrent de $[\pm 1,46]$.

Nous proposons donc pour l'acide pyrosulfurique et pour le chlorure de pyrosulfuryle les deux formules de constitutions suivantes :



Ces deux formules de constitution ont l'avantage d'introduire, d'une part la liaison $[-\text{O} - \text{OH}]$ et d'autre part la liaison $[-\text{O} - \text{Cl}]$ rendant compte, dans une certaine mesure, de la facile décomposition de ces corps.

D'un autre côté, pour le chlorure de pyrosulfuryle, la formule de constitution que nous proposons, faisant intervenir le groupement $[-\text{O} - \text{Cl}]$, rend mieux compte des propriétés oxydantes du chlorure de pyrosulfuryle, et de la facilité avec

laquelle il donne naissance à ClOII , par action d'une molécule d'eau.

De même, l'acide pyrosulfurique aurait, d'après notre formule de constitution, deux fonctions de per-acide, qui devraient lui conférer des propriétés oxydantes.

Nous les avons mises en évidence de deux façons :

1° Nous avons vérifié que $1/2$ molécule d'acide pyrosulfurique libère, en milieu anhydre, avec un même poids de KI , de 10 à 12 $\frac{0}{0}$ d'iode de plus que ne le fait une molécule d'acide sulfurique ⁽¹⁾.

2° L'acide pyrosulfurique chauffé, légèrement, avec As^2O^3 , en excès, donne un abondant dégagement d' SO^2 .

L'acide sulfurique chauffé avec As^2O^3 , dans les mêmes conditions, ne donne lieu à aucun dégagement d' SO^2 .

C'est donc que l'acide pyrosulfurique possède une fonction oxydante que ne possède pas l'acide sulfurique et qui, précisément, peut être un argument en faveur de sa constitution de per-acide.

(1) L'iode libéré était rassemblé au moyen de CCl^4 .

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DE L'OXYDE DE MÉTHYLE SUR LE CHLORURE DE PYROSULFURYLE

CHAPITRE PREMIER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Nous avons préparé l'oxyde de méthyle par catalyse ⁽¹⁾, en faisant passer les vapeurs d'alcool méthylique sur de l'alumine anhydre portée vers 300° ⁽²⁾

On peut assez facilement régler le débit d'alcool, au moyen d'une boule à brome munie d'un tube capillaire, de façon à obtenir un dégagement gazeux régulier et constant.

Le rendement est très bon : il se forme presque uniquement $[\text{CH}^3]^2\text{O}$ ⁽¹⁾.

Si, au cours d'une opération, le rendement vient à faiblir, il suffit de porter la température vers 400° pour le rapprocher de sa valeur primitive.

(1) Méthode de Sendrens. *C. R. Académie des Sciences*, 18 janvier 1909. — *C. R. Académie des Sciences*, 1909, t. 148, p. 1735 [SABATIER et MAILHE].

(2) Il est presque indispensable d'employer, pour cette catalyse, de l'alumine en grains. Cependant, celle-ci étant assez difficile à se procurer dans le commerce, on peut la remplacer par de l'alumine en poudre, agglomérée sur du coke ou mieux de la ponce, au moyen d'alcool méthylique, et desséchée à l'étuve.

Il est absolument nécessaire de faire agir, sur le chlorure de pyrosulfuryle, de l'oxyde de méthyle parfaitement sec.

A cet effet, nous avons employé, immédiatement après le tube à catalyse, un premier réfrigérant destiné à condenser l'alcool n'ayant pas été transformé en même temps que l'eau provenant de la catalyse.

Ensuite, un flacon à acide sulfurique absorbait l'humidité entraînée par l'oxyde de méthyle ⁽¹⁾. Un second condenseur à boules entouré du mélange glace et sel finissait d'éliminer les produits liquides entraînés.

L'oxyde de méthyle traversait enfin deux colonnes desséchantes à chlorure de calcium et un tube abducteur l'amenait dans un ballon à long col, maintenu à 0°, contenant le chlorure de pyrosulfuryle.

En gros, on peut suivre la transformation du chlorure de pyrosulfuryle par l'augmentation de poids du liquide; on assiste d'abord à une diminution très sensible de sa densité, tandis que se manifestent les propriétés lacrymogènes intenses du chlorosulfate de méthyle.

En continuant à faire passer l'oxyde de méthyle, celui-ci est encore énergiquement absorbé et on ne tarde pas à constater une cristallisation prenant d'abord naissance dans le tube abducteur. Il peut même arriver que ce dernier soit complètement obstrué, si l'on n'a pas eu soin de le prendre d'un diamètre assez grand.

Aussitôt que les premiers cristaux ont apparu, le liquide se trouble, devient laiteux et bientôt se prend en masse.

La formation de ces cristaux est d'autant plus rapide et plus abondante que le refroidissement est plus énergique. D'autre part, il faut avoir soin de bien brasser la masse par une agitation continue, autant pour favoriser les contacts que pour empêcher que du chlorure de pyrosulfuryle ne se rassemble, inaltéré, au fond du ballon, en vertu de sa forte densité.

(1) L'oxyde de méthyle étant très soluble dans SO_4H_2 , il est nécessaire d'employer ici de l'acide sulfurique saturé, au préalable, d'oxyde de méthyle.

En première analyse nous avons constaté que la production des cristaux s'effectuait assez rapidement, en opérant dans la glace fondante.

Les cristaux ont tendance à se déposer au fond du ballon à réaction et sont constamment accompagnés d'eaux-mères, dans lesquelles ils restent englobées.

Cette réaction paraît donc être une réaction incomplète.

Séparation des cristaux. — Leur analyse.

Leur constitution.

Ayant obtenu ces cristaux, nous avons songé à les isoler et à les obtenir parfaitement secs, exempts d'eaux-mères.

Nous n'avons obtenu de bons résultats qu'en opérant de la manière suivante :

Quand nous jugions terminée la réaction de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle, nous versions rapidement le mélange, eaux-mères plus cristaux, dans le tube de verre d'une centrifugeuse. Ce tube était ensuite hermétiquement fermé.

Nous laissions dix minutes à la vitesse de 1.500 tours à la minute environ, ce qui permettait de séparer assez bien les cristaux de leurs eaux-mères. Nous décantions rapidement ces eaux-mères.

Nous ajoutions ensuite de l'éther ordinaire bien anhydre et exempt d'alcool⁽¹⁾, jusqu'à moitié du tube et nous reportions à la centrifugeuse.

Cette opération était répétée autant de fois qu'il était nécessaire pour éliminer complètement les eaux-mères. Le résultat était considéré comme obtenu quand l'éther décanté n'accusait plus la présence de stries, produites par un liquide étranger.

(1) Nous verrons plus loin que les cristaux sont insolubles dans l'éther, qui les précipite de leur solution.

L'éther décanté, nous jetions aussi rapidement que possible nos cristaux imbibés d'éther, dans une cartouche en terre très poreuse que nous bouchions hermétiquement et portions cinq minutes à la centrifugeuse.

Tout l'élément liquide ayant été ainsi éliminé, il suffisait de détacher les cristaux collés à la paroi de la cartouche, par de légers chocs.

De cette façon on avait les cristaux absolument purs et secs.

Les cristaux ainsi obtenus sont blancs, de densité comprise entre 1,5 et 1,6. Ils se décomposent au contact de la peau en produisant une forte sensation de brûlure.

Enfin, ces cristaux sont lacrymogènes au plus haut point. Toutes les opérations effectuées sur eux doivent se faire rapidement, en milieu absolument anhydre et sous la protection du masque.

Comme nous le verrons plus loin, ces cristaux sont en perpétuel état de décomposition, donnant naissance à du chlorosulfate de méthyle.

Les propriétés lacrymogènes des cristaux sont dues vraisemblablement à ce chlorosulfate de méthyle, mais amplifiées par la très forte tension de vapeur de ces cristaux.

Ayant ainsi isolé les cristaux, nous avons constaté qu'ils étaient extrêmement instables et se décomposaient instantanément en absorbant l'humidité atmosphérique.

Afin de procéder à leur analyse, nous avons employé le moyen suivant :

Nous utilisons un tube de verre assez résistant muni d'une collerette qui permettait de l'appliquer exactement sur l'ouverture de la cartouche dont nous nous sommes servis pour isoler les cristaux.

En renversant la cartouche, nous introduisions une certaine quantité de cristaux dans le tube que nous scellions à la lampe.

Ce tube étant taré avant et après, nous pouvions savoir exactement sur quelle quantité de cristaux nous opérions.

Le tube en verre contenant les cristaux était fermé à la

partie inférieure par une petite ampoule soufflée en porte à faux, destinée à se briser au moindre choc, par exemple au cours d'un dosage d'hologène par la méthode de Carius.

Dosages du Chlore et du Soufre.

Il n'est guère pratique d'effectuer ces dosages par hydrolyse, même à chaud par les alcalis. Nous avons eu, surtout pour le chlore, des résultats toujours beaucoup trop faibles (6 à 8 $\frac{0}{0}$), comparés à ceux qui nous ont été donnés par la méthode de Carius. Cela tient sans doute, comme nous le verrons plus loin, aux réactions secondaires qui prennent naissance au contact de l'eau ou bien des alcalis, donnant ainsi une perte assez forte en chlore ⁽¹⁾.

Dosage du Cl. — Par la méthode de Carius, après sept heures de chauffage à 300°, une prise de

0 gr. 353 nous a donné 0 gr. 303 d'AgCl

soit 20,9 $\frac{0}{0}$ de chlore.

Dosage du S. — Par la même méthode, dans les mêmes conditions, une prise de

0 gr. 59 nous a donné 0 gr. 831 de SO⁴Ba

soit 18,6 $\frac{0}{0}$ de soufre.

Dosage de l'hydrogène et du carbone. — Nous avons effectué une grille au chromate de plomb, sur une prise de 0 gr. 196 contenue dans un tube scellé effilé aux deux extrémités.

Avant de l'introduire dans la grille, nous coupons les deux pointes.

Nous avons pesé . . . $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2\text{O} - 0,087 \\ \text{CO}^2 - 0,15 \end{array} \right.$

donnant : $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} = 4,90 \frac{0}{0} \\ \text{C} = 20,9 \frac{0}{0} \end{array} \right.$

(1) Lorsque nous étudierons l'hydrolyse de ces cristaux, nous verrons que leur analyse hydrolytique est possible, mais en prenant certaines précautions.

Pour la formule de constitution attribuée par M. Grignard, aux cristaux, nous devrions avoir :

		pour Cl — SO $\begin{cases} \text{OCH}^3 \\ \text{OCH}^3 \\ \text{OCH}^3 \end{cases}$	
Calculé	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \quad . \quad . \quad 20,1 \text{ } ^0/\text{ }_0 \\ \text{S} \quad . \quad . \quad 18,1 \text{ } ^0/\text{ }_0 \\ \text{H} \quad . \quad . \quad 5,06 \text{ } ^0/\text{ }_0 \\ \text{C} \quad . \quad . \quad 20,39 \text{ } ^0/\text{ }_0 \end{array} \right.$	Trouvé	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \quad . \quad . \quad 20,9 \text{ } ^0/\text{ }_0 \\ \text{S} \quad . \quad . \quad 18,6 \text{ } ^0/\text{ }_0 \\ \text{H} \quad . \quad . \quad 4,90 \text{ } ^0/\text{ }_0 \\ \text{C} \quad . \quad . \quad 20,4 \text{ } ^0/\text{ }_0 \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \\ \overline{\text{Cl}} \end{array} \right. \quad . \quad . \quad 0,90$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \\ \overline{\text{Cl}} \end{array} \right. \quad . \quad . \quad 0,89$
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \\ \overline{\text{H}} \end{array} \right. \quad . \quad . \quad 4,03$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \\ \overline{\text{H}} \end{array} \right. \quad . \quad . \quad 4,16$

Les résultats trouvés sont assez voisins de la théorie pour nous permettre de conclure que les cristaux constituent bien la monochlorhydrine triméthylorthosulfurique.

Nous expliquons les écarts de nos chiffres d'avec les chiffres théoriques, du moins pour les deux premiers éléments, par le fait que les cristaux, perdant très facilement $(\text{CH}^3, {}^2\text{O})$, comme nous le verrons, donnent comme résidu du chlorosulfate de méthyle. Nous trouverons donc nécessairement un excès de soufre et de chlore.

Pour les dosages de l'hydrogène et du carbone, il est normal que le départ d'oxyde de méthyle ait une influence beaucoup plus sensible sur le pourcentage d'hydrogène, qui est assez faible, que sur le pourcentage du carbone.

Il eût été intéressant d'appliquer ici la méthode de Zeizel, donnant directement le nombre de groupements méthoxyles. Malheureusement, avec un composé aussi fragile que le chloro-orthosulfate de méthyle, et surtout à cause des réactions secondaires qui se manifestent, quand on le met en présence d'eau ou d'une solution alcaline, nous n'avons pas pu obtenir de résultats comparables entre eux.

Mesures diamagnétiques. — Quoique les mesures diamagnétiques effectuées sur des cristaux ne soient pas d'une rigou-

reuse exactitude, à cause du peu d'homogénéité que l'on peut avoir dans le tassement des cristaux, nous avons voulu vérifier la constitution du chloro-orthosulfate de méthyle, par ce moyen, à défaut de mieux.

Nous avons opéré la répartition homogène des cristaux de la façon suivante :

Le mélange eaux-mères et cristaux était versé tel quel dans le petit tube spécial de la balance magnétique de Curie et Chéneveau, jusqu'à un niveau supérieur au trait de repère marqué.

Nous laissons le tube pendant dix minutes environ, à la centrifugeuse et décantons ensuite les eaux-mères. Nous lavions plusieurs fois les cristaux à l'éther pur et sec, en portant chaque fois à la centrifugeuse, et cela, jusqu'à ce que toute strie, produite par le chlorosulfate de méthyle, ait disparu dans le liquide surnageant.

En fin d'expérience, nous éliminons, le mieux possible, l'éther par centrifugations, suivies de décantations répétées.

Nous notions soigneusement le niveau de la masse cristalline et pesions un poids de cristaux m .

Soit $m = 0,6$; à 20° nous avons eu les Δ suivants :

masse m de cristaux	$\left\{ \begin{array}{l} + 2,4 \\ + 2,4 \\ + 2,6 \\ + 2,3 \end{array} \right.$	moyenne $+ 2,4$ paramagnétiques.
avec H^2O	$\left\{ \begin{array}{l} - 0,68 \\ - 0,7 \\ - 0,65 \\ - 0,7 \end{array} \right.$	moyenne $- 0,7$ diamagnétiques.
$m' = 0,56$		
avec l'air	$\left\{ \begin{array}{l} + 11,2 \\ + 11 \\ + 11,1 \\ + 11 \end{array} \right.$	moyenne $+ 11,1$ paramagnétiques

Les cristaux paraissent être paramagnétiques, ~ propriété assez rare ; peut-être est-elle due à la forte proportion d'oxygène qu'ils renferment ?

Nous avons alors :

$$K_M = -176,5 \times 5,7 \times 10^{-7} = -1006.10^{-7}$$

En vertu de la propriété d'additivité, la formule de constitution présumée donnerait ⁽¹⁾ :

$$\left\{ \begin{array}{ll} 1 \text{ Cl} & . \quad . \quad . \quad . \quad 201.10^{-7} \\ 3(\text{OCH}^3) & . \quad . \quad . \quad . \quad 581.10^{-7} \\ \text{correction pour} & \\ 3(\text{OCH}^3) & . \quad . \quad . \quad . \quad +15.10^{-7} \end{array} \right.$$

Pour la valeur de (SO), nous la calculons en partant de la valeur du radical (SO²) des sulfones ⁽¹⁾ :

$$[\text{SO}] = [\text{SO}^2] - [\text{O}] = -[247 + 17].10^{-7} = -264.10^{-7}$$

Soit en tout :

$$K_M = -1031.10^{-7}$$

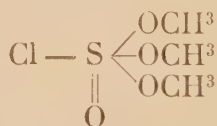
Nous avons trouvé par nos mesures :

$$K_M = -1006.10^{-7}$$

En supposant S tétravalent, nous avons pour (SO) la valeur -137.10^{-7} donnée par Pascal, ce qui donne au total

$$K_M = -904.10^{-7}.$$

Il est donc vraisemblable de s'arrêter au radical (SO) pris avec S hexavalent, et écrire :



Par là même nous avons une vérification indirecte de la masse moléculaire du corps, qu'il n'est guère possible de mesurer dans le cas qui nous occupe.

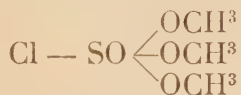
⁽¹⁾ PASCAL, *R. G. des Sciences*, 1923, p. 390 à 303.

Nous avons trouvé une susceptibilité moléculaire un peu trop faible, sans doute, parce que, dans la formule

$$K = -0.79 \frac{\Delta - \Delta''}{\Delta' - \Delta''} \times \frac{m'}{m} \times 10^{-6},$$

nous avons pris m , poids de cristaux, un peu trop fort à cause de l'éther restant englobé dans la masse, et sans doute aussi à cause de la présence inévitable du chlorosulfate de méthyle provenant d'une décomposition commençante.

Quoi qu'il en soit, nous pensons avoir montré ⁽¹⁾, avec une approximation assez satisfaisante, pour un composé aussi instable, que les cristaux obtenus par l'action prolongée de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle, sont identiques, comme l'avait prévu M. Grignard, avec la monochlorhydrine triméthylorthosulfurique de constitution :



(1) MM. GRIGNARD et MURET, *Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 355.

CHAPITRE II

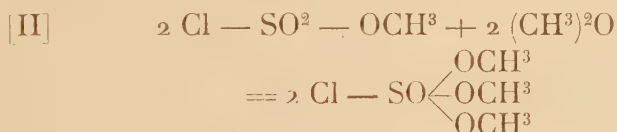
ÉTUDE DE LA RÉACTION A ZÉRO DEGRÉ

M. Grignard, étudiant sommairement l'action prolongée de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle, avait émis l'hypothèse que cette action devait se passer en deux phases :

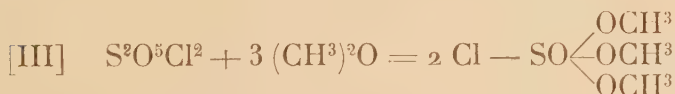
1° Formation de chlorosulfate de méthyle :



2° Fixation d'une nouvelle molécule de $(CH^3)_2O$ sur une molécule de chlorosulfate de méthyle, et formation de mono-chlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique :



En reprenant l'étude de ces réactions, nous avons constaté d'abord que l'équation globale, que l'on peut écrire :



n'était pas une réaction totale.

En effet, en suivant la marche de la réaction par l'augmentation de poids, mesurant ainsi l'oxyde de méthyle fixé⁽¹⁾, nous

(1) On doit tenir compte ici de la solubilité de l'oxyde de méthyle dans le chlorosulfate de méthyle. A zéro degré, elle est assez faible et voisine de 2 0/0.

avons constaté un déficit en oxyde de méthyle fixé de 26 % environ du poids de chlorure de pyrosulfuryle employé.

Ce déficit, sur la valeur théorique, indiquée par l'équation [III], s'est toujours montré sensiblement constant.

La réaction [I], au contraire, est totale, quant au chlorure de pyrosulfuryle employé. En fin de réaction on ne trouve plus trace de chlorure de pyrosulfuryle, mais simplement les cristaux baignant dans leurs eaux-mères. Nous avons reconnu que ces eaux-mères étaient constituées par du chlorosulfate de méthyle pur.

Les cristaux sont très solubles dans leurs eaux-mères, et nous avons constaté que l'éther ordinaire, oxyde d'éthyle ⁽¹⁾, les précipitaient de leur solution dans le chlorosulfate de méthyle.

Ceci nous a permis de mettre en évidence la formation presque immédiate des cristaux, qui restent dissous au sein du liquide, ces cristaux n'apparaissant ⁽²⁾ que par le phénomène de sursaturation.

En opérant dans la glace fondante, les deux phases de la réaction sont donc complètement mélangées. C'est précisément ce qui rend impossible une étude sérieuse de l'allure de la réaction, par la mesure des densités ou des indices de réfraction.

L'insolubilité des cristaux dans l'éther nous a permis de calculer le rendement pratique de la réaction.

Ce rendement est voisin de 60 %, calculé à partir du chlorure de pyrosulfuryle employé.

Remarquons qu'on aurait pu calculer ce rendement pratique connaissant le déficit d'oxyde de méthyle fixé, par rapport à la théorie.

(1) L'éther employé doit être rigoureusement anhydre et exempt d'alcool.

(2) Les cristaux apparaissent dans le liquide, lorsque le poids d'oxyde de méthyle fixé est voisin de la moitié de la valeur théorique fixée par l'équation [I].

En effet, 215 gr. de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ donnent $2 \times 176,5$, soit 353 gr. de cristaux. Pour 100 gr. de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$, nous avons :

$$\frac{353 \times 100}{215} = 164 \text{ gr. de cristaux.}$$

Or, pour 100 gr. de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ employés, nous avons un déficit de 26 gr. de $(\text{CH}^3)^2\text{O}$. Comme 138 gr. de $(\text{CH}^3)^2\text{O}$ correspondent à 215 gr. de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$, 26 gr. correspondent à :

$$\frac{215 \times 26}{138} = 40,5 \text{ gr. de } \text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$$

$$\text{soit à } \frac{353 \times 40,5}{215} = 66,4 \text{ gr. de cristaux.}$$

Nous récupérons donc en définitive :

$$164 - 66,4 = 97,6 \text{ gr. de cristaux.}$$

Le rendement sera donc de :

$$\frac{97,6}{164} = 59\%$$

calculé à partir du poids de chlorure de pyrosulfuryle employé.

Par la pesée des cristaux, nous avons trouvé 60 %.

Quand nous étudierons l'action de la chaleur sur les cristaux, nous verrons que, par ce moyen, leur décomposition est extrêmement rapide et donne, comme résidu, principalement du chlorosulfate de méthyle.

Il résulte donc de ce qui précède que l'action de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle, maintenu à la température de la glace fondante, ne constitue pas un mode de préparation direct du chlorosulfate de méthyle, mais bien des cristaux de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique.

Si, à la distillation, on recueille du chlorosulfate de méthyle pur, ce chlorosulfate de méthyle provient, en partie, de ce que la formation de cette monochlorhydrine n'est pas complète, et laisse du chlorosulfate comme résidu; il provient surtout de

la décomposition par la chaleur des cristaux de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique, comme nous le verrons plus loin.

Si, selon la théorie énoncée plus haut, les cristaux de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique résultent de la fixation de l'oxyde de méthyle sur le chlorosulfate de méthyle, formé au cours de la réaction, il devait être possible d'obtenir beaucoup plus facilement ces cristaux en partant directement du chlorosulfate de méthyle, préalablement préparé.

Nous avons préparé le chlorosulfate de méthyle par deux méthodes :

Par action de l'alcool méthylique pur sur le chlorure de sulfuryle. — L'équation de la réaction est :



Il y a deux façons d'opérer :

1° On dilue SO^2Cl^2 dans un solvant, nous avons pris CCl^4 , et on fait tomber goutte à goutte l'alcool méthylique.

La réaction est vive, et il est nécessaire d'opérer dans la glace. A la distillation, nous avons obtenu le chlorosulfate de méthyle pur dont le point d'ébullition, sous $\text{H} = 738 \text{ mm.}$, était de $133^\circ\text{--}134^\circ$.

Pour les fractionnements et les distillations, il est prudent d'opérer sous le vide, car le chlorosulfate subit vers 140° un commencement de décomposition.

Sous 38 mm. de vide, le chlorosulfate de méthyle pur passe nettement à $43^\circ,5\text{--}44^\circ$.

Dans cette préparation du chlorosulfate de méthyle, il y a une précaution à prendre; en effet, il faut opérer avec des produits rigoureusement anhydres, car la moindre trace d'humidité agit sur le chlorure de sulfuryle en donnant de la chlorhydrine sulfurique, suivant le schéma :



Cette chlorhydrine sulfurique va réagir sur CCl^4 au moment

de la distillation avec formation de chlorure de pyrosulfuryle et dégagement de phosgène.

Au début, nous avons souvent constaté ce phénomène, qui troublait d'autant plus nos expériences que ce chlorure de pyrosulfuryle formé est très difficile à séparer du chlorosulfate de méthyle, par fractionnement.

2° On peut également faire tomber goutte à goutte le chlorure de sulfuryle dans un excès d'alcool méthylique. Dans ce cas, la réaction est moins vive, mais le chlorosulfate de méthyle formé est toujours en présence d'un excès d'alcool avec lequel il forme du sulfate neutre de méthyle et surtout de l'acide méthyl-sulfurique. Ces impuretés, quoique n'ayant pas les mêmes inconvénients que le chlorure de pyrosulfuryle au point de vue de nos expériences, sont très difficiles à éliminer.

Une méthode absolument sûre, pour la préparation du chlorosulfate de méthyle rigoureusement pur, consiste à soumettre à la distillation sous le vide la masse cristaux plus eaux-mères, obtenue en fin de réaction de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle.

Nous avons vu que les eaux-mères étaient du chlorosulfate de méthyle pur, et nous verrons que, par la chaleur, les cristaux donnent du chlorosulfate de méthyle également pur.

Sous une pression de 738 mm. de mercure, ce chlorosulfate de méthyle avait un point d'ébullition de 134°.

Sur 38 mm. de Hg, il passait à 44°.

Sur une prise de 0 gr. 5, son analyse par la méthode de Carius, nous a donné :

$$\text{Trouvé : } \begin{cases} \text{S} = 24,6 \text{ } ^0\text{/}_0 \\ \text{Cl} = 27,3 \text{ } ^0\text{/}_0 \end{cases} \quad \text{Calculé : } \begin{cases} \text{S} = 24,5 \text{ } ^0\text{/}_0 \\ \text{Cl} = 27,1 \text{ } ^0\text{/}_0 \end{cases}$$

A 15°, nous avons trouvé pour la raie jaune D du sodium au réfractomètre de Pulfrich :

$$\begin{array}{l} \text{avec} \quad \quad \quad n = 1,414 \\ \quad \quad \quad \quad \quad d = 1,548. \end{array}$$

Action de l'oxyde de méthyle sur le chlorosulfate de méthyle pur.

Ayant ainsi obtenu le chlorosulfate de méthyle pur, nous avons fait agir sur lui l'oxyde de méthyle, en nous plaçant dans les mêmes conditions de température et d'agitation que pour le chlorure de pyrosulfuryle.

Contrairement à toute attente, aucune réaction n'a paru se produire. La température reste sensiblement stationnaire, le chlorosulfate de méthyle, de clair et limpide, devient brun noir; l'augmentation de poids est faible et correspond seulement à la solubilité de l'oxyde de méthyle dans le chlorosulfate, environ 2 $\frac{0}{0}$.

L'éther ajouté ne décèle la présence d'aucune cristallisation, mais produit seulement un trouble blanchâtre, disparaissant, d'ailleurs, par simple agitation ⁽¹⁾.

Pendant longtemps, cette fixation de l'oxyde de méthyle sur du chlorosulfate de méthyle préalablement préparé, nous a paru impossible.

Cependant, en répétant de nombreuses fois l'expérience et laissant chaque fois plus longtemps le chlorosulfate de méthyle à l'action de l'oxyde de méthyle, nous sommes arrivé enfin, après deux heures d'attente, pour 3 grammes de chlorosulfate de méthyle, à observer une légère cristallisation. Six litres d'oxyde de méthyle, environ, avaient été nécessaires.

Il y avait donc là un fait curieux et inattendu qu'il fallait expliquer :

Dans l'action de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle, y avait-il réellement formation transitoire de deux molécules de chlorosulfate de méthyle et fixation d'oxyde de méthyle sur ces deux molécules de chlorosulfate?

(1) L'addition d'éther à du chlorosulfate de méthyle pur, n'ayant pas subi l'influence de $(CH^3)_2O$, ne produit aucun trouble comparable à celui que nous signalons.

D'autre part, si cette formation intermédiaire de chlorosulfate est réelle, de même la fixation d'oxyde de méthyle par ce chlorosulfate, pourquoi, dans un cas, cette fixation est-elle presque immédiate, donnant ainsi une cristallisation rapide, alors qu'en partant directement de chlorosulfate de méthyle, préalablement préparé, la formation de cristaux est au contraire très longue et difficile à obtenir?

Normalement, c'est la constatation inverse que nous aurions dû faire.

CHAPITRE III

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — DISCUSSION

Il était un fait certain et bien établi, c'était la fixation de l'oxyde de méthyle par le chlorosulfate de méthyle avec formation de cristaux de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique.

Cette fixation, quoique longue et pénible à s'effectuer, n'était pas moins évidente.

Par là même, l'hypothèse possible d'une fixation directe de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle était éliminée.

Nous avons remarqué qu'à la température de 15° les cristaux étaient beaucoup plus solubles dans le chlorure de pyrosulfuryle que dans le chlorosulfate de méthyle. Dans la glace fondante, ces cristaux précipitaient.

Donc, à 15°, les cristaux ne pouvaient pas exister en présence de chlorure de pyrosulfuryle.

Dès lors, nous pouvions raisonner ainsi qu'il suit :

Au moment où les cristaux apparaissent au sein du liquide en réaction, si ces cristaux ne se dissolvent pas dans leurs eaux-mères, à 15°, nous sommes en droit de penser que le chlorure de pyrosulfuryle n'existe plus qu'en quantité très faible. D'autre part, si nous avons continué à faire agir l'oxyde de méthyle, la formation des cristaux se serait poursuivie, mais alors, aux dépens de quoi?

Nous avons soumis, à ce moment, le liquide contenant une trace de cristaux, à un fractionnement aussi serré que possible

d'abord sous une pression de 750 mm. de Hg et ensuite sous 38 mm.

Nous avons eu une distillation s'effectuant à points fixes, soit respectivement 134°-135° et 43°-44°, coïncidant avec les points de passage du chlorosulfate de méthyle pur sous les pressions correspondantes.

Porté à l'action de l'oxyde de méthyle, le distillat a toujours donné lieu à une cristallisation très facile.

Cependant le point d'ébullition et l'analyse même nous ont montré que nous n'avions affaire qu'à du chlorosulfate de méthyle.

Mais ici, une remarque s'impose :

Nous avons déterminé que, dans du chlorosulfate de méthyle pur, il suffisait d'introduire du chlorure de pyrosulfuryle à la concentration de 1/100^e en volume, pour amener une cristallisation nettement apparente.

Cette proportion correspond à peu près en poids à 1,2 0/0.

Or, dans un dosage de soufre ou de chlore, on ne peut guère être certain de la première décimale à une unité près, ce qui correspond à peu près à une erreur de 2 0/0 en poids de chlorure de pyrosulfuryle.

On ne sera donc jamais certain d'avoir éliminé complètement le chlorure de pyrosulfuryle, et on pourra toujours nous objecter que la cristallisation observée est due à sa présence, que le fractionnement est impuissant à éliminer à cause de la grande facilité avec laquelle il se laisse entraîner. Comme nous le verrons, c'est en réalité ce qui se passe.

Hypothèse de la présence d'un catalyseur.

Nous avons pensé que, dans l'action de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle, la formation des cristaux était activée par la présence d'un catalyseur facilitant la réaction.

Nous nous sommes demandé quelles étaient les impuretés

contenues dans le chlorure de pyrosulfuryle et susceptibles de jouer le rôle de catalyseur. Nous avons effectué la réaction de $(\text{CH}^3)_2\text{O}$ sur le chlorosulfate de méthyle en présence d'une trace de chacun de ces corps.

C'est ainsi que nous avons utilisé : l'anhydride sulfurique, la chlorhydrine sulfurique, l' HCl , l' SO^2 et le chlore à l'état de traces.

Nous n'avons jamais observé de cristallisation plus rapide.

Nous avons de même examiné l'action catalytique de l'iode, du brome, de l'oxyde de mercure, des sels de cuivre, et cela sans résultat.

En dernier lieu, nous avons pensé que le chlorure de pyrosulfuryle exerçait peut-être lui-même une action catalytique.

Pour la mettre en évidence, nous avons ajouté à du chlorosulfate de méthyle pur des quantités croissantes de chlorure de pyrosulfuryle, de façon à avoir, pour 1 cc. de chlorosulfate, les concentrations suivantes en chlorure de pyrosulfuryle :

$$0 \quad 1/100 \quad 5/100 \quad 10/100.$$

Nous avons constaté une formation de cristaux sensiblement proportionnelle à la concentration en chlorure de pyrosulfuryle, indiquant par là que la cristallisation n'était due qu'au chlorure de pyrosulfuryle lui-même et non à son action catalytique.

Peut-être existe-t-il un catalyseur capable d'amorcer la réaction de l'oxyde de méthyle sur le chlorosulfate de méthyle pur; nous ne l'avons pas rencontré.

Au début de cette étude, nous avons montré que, en opérant dans la glace fondante, les diverses phases de la réaction étant intimement mêlées, il n'est guère possible d'en étudier le mécanisme.

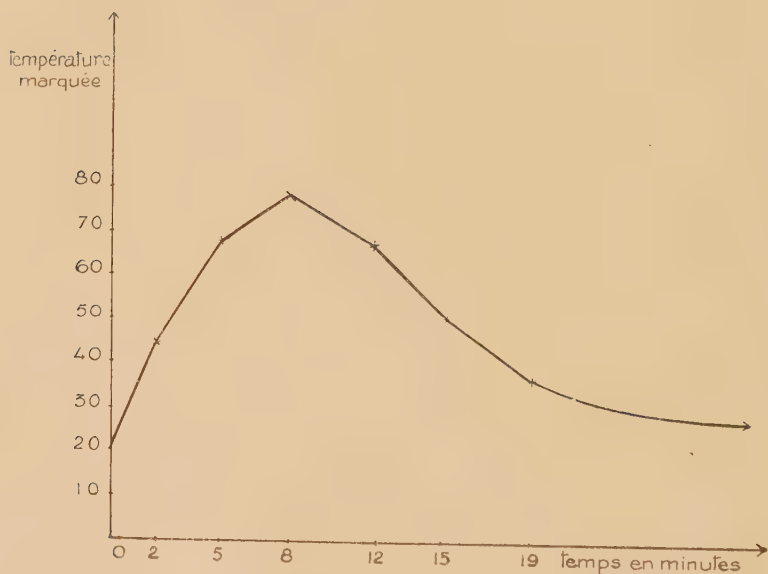
Nous avons trouvé un moyen commode de le faire, en laissant la réaction s'effectuer non plus dans la glace fondante, mais sans aucune réfrigération, et en suivant simplement la marche de l'expérience à l'aide du thermomètre.

Étude de la réaction à l'aide du thermomètre.

L'oxyde de méthyle se dégageait à la vitesse d'environ une bulle par seconde. Nous opérions sur 4 grammes de chlorure de pyrosulfuryle.

Nous avons pu tracer, en fonction du temps, la courbe ci-dessous, avec un maximum vers 80° :

0'	22°	6'	71°
1'	35°	7'	75°
2'	45°	8'	79°
3'	55°	9'	75°
4'	65°	10'	73°
5'	68°	19'	37°
		stable à 30°	



la courbe descend ensuite brusquement et se maintient assez longtemps aux environs de 30° .

Nous avons pensé que ce maximum de température, aussi

nettement manifesté, marquait un point de séparation entre deux phénomènes distincts et successifs.

Sur la branche ascendante de la courbe nous n'avons jamais observé de cristallisation.

Bien mieux, l'éther nous a permis de constater que, immédiatement avant le point maximum de la courbe, les cristaux n'existaient qu'à l'état de trace, tandis que leur quantité augmentait rapidement, sitôt dépassé le point maximum de température.

Nous avons répété de nombreuses fois cette expérience et avons toujours constaté la même allure générale de la courbe ; toutefois, en employant la même quantité de produit, 4 gr. environ, on peut atteindre plus rapidement le maximum de température, en activant l'arrivée d'oxyde de méthyle. De même, ce maximum devient ainsi légèrement supérieur à 80° , mais ne dépasse pas 100° , pour la quantité donnée de chlorure de pyrosulfuryle.

Sur la branche descendante de la courbe, les cristaux apparaissent naturellement quand le thermomètre marque 30° environ. Cependant on peut les faire apparaître artificiellement, sans l'aide de l'éther, lorsque le thermomètre marque encore 60° par exemple, en plongeant le ballon à réaction dans un bain réfrigérant à -10° .

Pendant cette cristallisation, le thermomètre plongé dans la masse marque $+2^{\circ}$ environ.

Par leur insolubilisation, au moyen de l'éther, nous avons constaté que les cristaux de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique se formaient presque immédiatement sur la branche ascendante, dès que l'oxyde de méthyle était en présence du chlorure de pyrosulfuryle. Cependant, comme la réaction est vive et la chaleur dégagée considérable, la majeure partie des cristaux se trouve dissociée sur la branche ascendante de la courbe et ceux-ci n'apparaissent que lorsque la température est revenue aux environs de 30° .

Nous avons soumis à la distillation et au fractionnement les

produits liquides de la réaction obtenus au maximum de température.

Nous avons ainsi recueilli uniquement du chlorosulfate de méthyle pur, absolument exempt de chlorure de pyrosulfuryle. D'ailleurs, le distillat porté à l'action de l'oxyde de méthyle n'a donné lieu à aucune cristallisation, ce qui est la meilleure preuve de l'absence du chlorure de pyrosulfuryle.

Il y a lieu d'observer certaines précautions pour saisir le moment du maximum de température.

En effet, en dehors de la difficulté qu'il y a à faire les lectures sur le thermomètre, à cause des propriétés très lacrymogènes du chlorosulfate de méthyle, il peut arriver que le dégagement d'oxyde de méthyle vienne à se ralentir. Dans ce cas, le thermomètre baisserait, bien que n'étant pas arrivé au maximum de température et conduirait ainsi à des erreurs capitales.

Aussi est-il prudent d'activer le dégagement d'oxyde de méthyle au moment où le thermomètre baisse. et, si la température continue à décroître, on est certain d'avoir atteint le maximum de température et même de l'avoir légèrement dépassé.

Le maximum de température marquait donc la disparition totale du chlorure de pyrosulfuryle.

En opérant sur 20 gr. de chlorure de pyrosulfuryle deux fois distillé à l'abri de l'humidité, nous avons mesuré une augmentation de poids de 4 gr. 4 correspondant au maximum de température, vers 110° (1).

Or, d'après l'équation :



(1) Nous opérons avec un ballon de 100 cc. de capacité, muni de deux tubulures, avec réfrigérant à air, en spirales. Il est nécessaire de tarer chaque fois le ballon avec son réfrigérant, son thermomètre et son tube abducteur d'oxyde de méthyle.

Les bouchons doivent être en caoutchouc et parfaitement ajustés.

il aurait fallu théoriquement 4 gr. 2 d'oxyde de méthyle fixés.

Nous pouvons donc dire, aux erreurs d'expérience près, que le maximum de température marque la disparition complète du chlorure de pyrosulfuryle et en même temps la fin de la première phase représentée par l'équation :



Nous avons trouvé 4 gr. 4 de $(\text{CH}^3)^2\text{O}$ fixé, au lieu de 4 gr. 2 ; cette erreur en plus provient sans doute de la petite quantité de cristaux qui se forme aux environs du maximum de température.

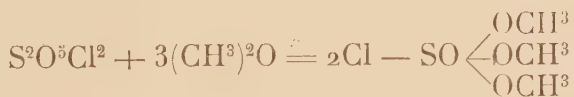
A cette température de 100° , la solubilité de l'oxyde de méthyle dans le chlorosulfate de méthyle est nulle.

Nous voyons donc qu'en laissant la réaction s'effectuer sans réfrigération nous sommes arrivé à séparer assez nettement les deux phases de la réaction signalées par M. Grignard.

La première phase est vive et exothermique et correspond à la transformation totale du chlorure de pyrosulfuryle en chlorosulfate de méthyle.

La seconde phase est calme, ne donne lieu à aucun dégagement de chaleur sensible et correspond à la fixation de l'oxyde de méthyle sur le chlorosulfate formé, donnant ainsi naissance aux cristaux de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique.

Nous avons constaté qu'en fin de réaction le poids d'oxyde fixé présentait un déficit de $28 \frac{0}{0}$ environ sur la valeur théorique donnée par l'équation globale :



Ce déficit a été calculé en fonction du poids de chlorure de pyrosulfuryle employé.

Hypothèse du chlorosulfate de méthyle naissant.

Dans l'action de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle, il se forme du chlorosulfate de méthyle qui, agissant à l'état naissant, peut être plus actif que le chlorosulfate de méthyle préalablement préparé.

Il nous a été facile de constater que cette hypothèse n'était pas fondée car, si arrivé au maximum de température nous supprimons le dégagement d'oxyde de méthyle, et si nous conservons dans un tube scellé le liquide réactionnel, nous pouvons le reporter, au bout de huit jours par exemple, à l'action de l'oxyde de méthyle et nous constaterons encore une cristallisation abondante.

Nous avons examiné enfin une dernière hypothèse qui nous a paru être en accord complet avec les faits d'expérience. En même temps, cette hypothèse a l'avantage de découler directement de la constitution que nous avons proposée, au début de ce travail, pour le chlorure de pyrosulfuryle.

Hypothèse d'un chlorosulfate de méthyle isomère ⁽¹⁾.

A tous les stades de l'action de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle, nous n'avons recueilli, au fractionnement, que du chlorosulfate de méthyle pur, ou mélangé de chlorure de pyrosulfuryle.

A partir du point maximum de température, que l'on peut considérer comme étant le point où finit le chlorure de pyrosulfuryle et où commencent les cristaux, nous n'avons recueilli à la distillation que du chlorosulfate de méthyle rigoureusement pur.

Ce chlorosulfate recueilli et porté à l'action de l'oxyde de

(1) MM. GRIGNARD et MURET, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, p. 355.

méthyle paraissait réfractaire à toute réaction immédiate et ne réagissait que très lentement.

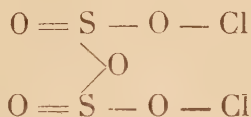
Il fallait donc admettre que, avant et après la distillation, nous étions en présence d'un seul et même corps : chlorosulfate de méthyle, mais existant sous deux états différents.

Autrement dit, avant la distillation nous étions en présence d'une forme isomère du chlorosulfate de méthyle ordinaire, forme qui était capable de réagir facilement sur l'oxyde de méthyle pour donner naissance aux cristaux de chloro-ortho-sulfate de méthyle.

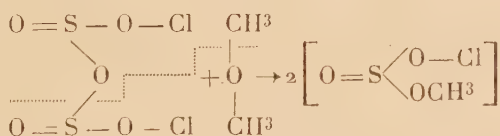
Nous appellerons cette forme : forme labile.

Par l'action de la chaleur, cette forme labile s'est isomérisée en forme stable, chlorosulfate ordinaire, en perdant ses propriétés réactionnelles.

En effet, au début de ce travail, nous avons proposé, pour le chlorure de pyrosulfuryle, la formule de constitution suivante :



Si nous condensons ce chlorure de pyrosulfuryle avec une molécule d'oxyde de méthyle, la réaction va avoir lieu d'après le schéma suivant :

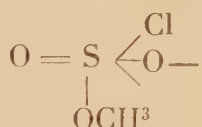


Nous arrivons ainsi à un chlorosulfate de méthyle isomère du chlorosulfate de méthyle ordinaire de constitution



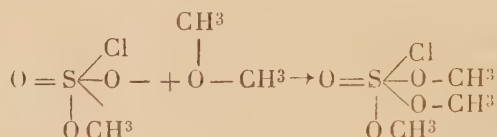
Dans cette dernière forme, dite forme stable, le soufre est hexavalent, tandis que, dans la forme labile isomère, le soufre serait tétravalent.

Dans ce chlorosulfate forme labile, la liaison $[-O-Cl]$ instable aurait tendance à se couper entre O et Cl, donnant lieu à une migration atomique du Cl sur le soufre pour lequel il a plus d'affinité que pour l'oxygène; nous arriverons donc au composé non saturé :



le soufre ne pouvant rester pentavalent, une nouvelle valence libre aura pris naissance.

Ce composé non saturé, se trouvant en présence d'oxyde de méthyle, le fixera aisément de la façon suivante :



donnant ainsi naissance aux cristaux de chloro-ortho-sulfate de méthyle.

Si, d'autre part, nous considérons la formule de constitution du chlorure de pyrosulfuryle généralement adoptée, donnant naissance à deux molécules de chlorosulfate de méthyle ordinaire, il n'est guère facile d'expliquer la fixation d'oxyde de méthyle par ce chlorosulfate ordinaire. En effet, sa formule de constitution étant :



nous voyons que toutes ses valences sont saturées et, de plus,

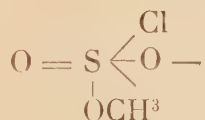
les liaisons $\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ = \\ \text{O} \end{array} \right]$ sont peu fragiles. Il n'y a donc que fort peu

de chances pour qu'une liaison $\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ \text{O} \end{array} \right]$, particulièrement stable, s'ouvre pour fixer le radical (CH^3) d'une part, et le radical

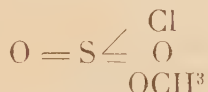
[— O — ClI³] d'autre part, liant de nouveau le soufre à une fonction oxygénée.

De même, si une liaison $\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]$ peut s'ouvrir et fixer (CH³)²O, on ne voit pas pourquoi la seconde liaison identique et symétriquement placée ne jouirait pas des mêmes propriétés, et ne fixerait pas une deuxième molécule de (CH³)²O.

Le composé non saturé :



ayant été formé, la liaison libre sur le soufre et la liaison libre sur l'oxygène pourront se saturer, soit en accrochant au passage une molécule de (CH³)²O, soit aussi en se fermant sur elle-même et donnant ainsi le chlorosulfate de méthyle ordinaire forme stable :



En réalité, au cours de la réaction de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle, la saturation des valences se fera des deux façons, ce qui nous explique la présence de chlorosulfate de méthyle accompagnant les cristaux.

Sans cette hypothèse, la présence de ce chlorosulfate devient, en effet, difficile à expliquer.

Suivant cette théorie, la quantité de cristaux formée semble dépendre de la vitesse de passage de l'oxyde de méthyle. Il s'ensuit que, si nous employons un courant très lent d'oxyde de méthyle, les valences auront le temps de se saturer sur elles-mêmes avant de fixer l'oxyde de méthyle qui sera toujours en défaut. De cette façon, nous devrions obtenir uniquement du chlorosulfate de méthyle ordinaire, forme stable.

C'est ce que l'expérience a pleinement vérifié.

La réaction lente, mais évidente de l'oxyde de méthyle sur le chlorosulfate de méthyle ordinaire s'expliquerait par une isomérisation très lente de ce chlorosulfate ordinaire en forme labile.

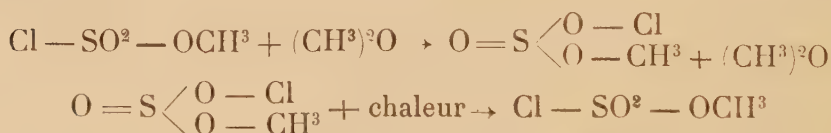
Il est en effet logique de penser que l'oxyde de méthyle, ne réagissant pas sur le chlorosulfate de méthyle ordinaire, tende à le faire passer à l'état de forme active, c'est-à-dire, d'après notre hypothèse, à l'état de chlorosulfate isomère, forme labile.

Ce chlorosulfate isomère, forme labile, n'est pas distillable ; la moindre élévation de température, le faisant passer immédiatement à l'état de chlorosulfate ordinaire, forme stable.

En sorte qu'il résulte de ces considérations que l'oxyde de méthyle et la chaleur ont deux actions antagonistes.

L'oxyde de méthyle tend à isomériser le chlorosulfate forme stable en forme labile, tandis que la chaleur tend, au contraire, à faire passer la forme labile à l'état de forme ordinaire stable.

On peut représenter ces deux actions opposées par les schémas suivants :



la première réaction étant très longue à s'effectuer, mais pouvant être totale ; la deuxième réaction étant immédiate et toujours totale.

Nous concluons donc de ce qui précède que, si la chaleur et si l'oxyde de méthyle agissent ensemble, le composé forme labile $\text{O} = \text{S} \begin{array}{l} \text{O} - \text{Cl} \\ \text{OCH}^3 \end{array}$ pourra être stable, à condition d'être toujours en présence d'un grand excès d'oxyde de méthyle, agent d'isomérisation.

A l'inverse de ce qui se produit quand on fait agir $(\text{CH}^3)^2\text{O}$ sur du chlorosulfate ordinaire forme stable, qui est toujours en grand excès par rapport à l'oxyde de méthyle, agent isomérisant, il sera nécessaire, au contraire, que l'oxyde de

méthyle soit ici en grand excès par rapport au chlorosulfate forme ordinaire stable, à isomériser en forme labile.

Remarquons que nous avons là, exactement, l'image de ce qui se passe quand on fait agir l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle en laissant la température croître librement.

Ceci nous explique pourquoi nous pouvons conserver à 100°, dans ces conditions, la forme labile du chlorosulfate, que nous pouvons appeler forme cristallisable, alors qu'à 50°, dans les conditions ordinaires, elle passe à l'état de forme ordinaire stable.

Nous avons, d'autre part, constaté la stabilité de la forme labile, en présence d'oxyde de méthyle, de la façon suivante :

Nous avons conservé pendant huit jours, dans les mêmes conditions, deux quantités égales du liquide réactionnel obtenu après le maximum de température, vers 50°, dans deux tubes, l'un scellé, l'autre simplement fermé par un tube à chlorure de calcium.

Au bout de huit jours, nous avons soumis le contenu des deux tubes à l'action de l'oxyde de méthyle.

Nous avons constaté que le liquide conservé en tube scellé, c'est-à-dire qui était constamment resté en présence d'oxyde de méthyle, donnait une cristallisation encore fort nette, alors que l'autre tube n'en accusait pas trace ⁽¹⁾.

Composition du mélange obtenu au maximum de température.

Nous avons déterminé la composition de ce mélange, en opérant sur 30 gr. de chlorure de pyrosulfuryle. Le maximum de température a atteint 115° environ.

(1) Nous avons essayé d'effectuer des mesures de pouvoir oxydant sur le composé forme labile $O = S \begin{smallmatrix} O - Cl \\ \diagdown \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$ en présence de H^2O ; mais les formations de CH^3OH et d' SO^2 , agissant comme réducteurs, ont toujours rendu ces mesures impossibles à réaliser,

Sur une partie aliquote, nous avons précipité et pesé les cristaux. Nous avons trouvé environ : cristaux 10 %.

De même, mesurant l'augmentation de poids, à partir de ce maximum de température, nous en avons déduit le pourcentage de forme labile et trouvé environ 30 %.

De sorte que la composition du mélange, au maximum de température, serait donnée à peu près par les proportions suivantes :

Cristaux	10 %
Forme labile.	30 %
Forme stable	60 %

Conclusion.

La réaction de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle se produit bien en deux phases :

1° Production d'un chlorosulfate isomère :

2° Fixation d'une molécule d'oxyde de méthyle par ce chlorosulfate isomère et formation de la chlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique.

A la température de la glace fondante, ces deux phases sont intimement mêlées; mais elles deviennent suffisamment distinctes pour pouvoir être suivies, à l'aide du thermomètre, quand on laisse la température s'élever, en effectuant la réaction sans réfrigération.

La première phase est violente et exothermique, la seconde est calme et se produit sans dégagement de chaleur.

Il résulte de ceci que la préparation du chlorosulfate de méthyle pur à zéro degré, au moyen de la réaction :



est en réalité en même temps la préparation du chloro-ortho-sulfate de méthyle, qui se forme dès les premiers instants de la réaction, mais reste à l'état dissous.

A la distillation, ce chloro-orthosulfate se dissocie, comme

nous le verrons, en oxyde de méthyle et chlorosulfate de méthyle que l'on a ainsi à l'état pur.

L'action de l'oxyde de méthyle sur le chlorosulfate de méthyle ordinaire, forme stable, préparé à l'avance, est longue et pénible.

Ceci tient à ce que ce chlorosulfate, avant de réagir, doit être au préalable isomérisé en forme labile, cristallisable.

Nous aurions pu calculer, connaissant la composition du mélange au maximum de température, le déficit que l'on doit obtenir en oxyde de méthyle fixé, lorsque la réaction s'effectue sans réfrigération.

En effet, en partant de 20 gr. de chlorure de pyrosulfuryle, on obtient 25 gr. environ de liquide, au maximum de température.

Donc, sur 100 gr. de liquide, nous avons :

$$\frac{100 \times 20}{25} = 80 \text{ gr. de chlorure de pyrosulfuryle.}$$

Or, sur 100 gr. de liquide, pris au maximum de température, nous avons trouvé 60 gr. de chlorosulfate forme ordinaire stable. Ceci revient donc à dire, qu'à 80 gr. de chlorure de pyrosulfuryle correspondent 60 gr. de chlorosulfate forme stable, ordinaire. Pour 100 gr. de chlorure de pyrosulfuryle, nous aurons :

$$\frac{60 \times 100}{80} = 75 \text{ gr. de chlorosulfate forme stable.}$$

Or, 130,5 de chlorosulfate forme stable donnent un déficit de 46 gr. d'oxyde de méthyle. Nous aurons donc pour 100 gr. de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ un déficit de :

$$\frac{46 \times 75}{130,5} = 26,5 \text{ } \text{‰} \text{ d'oxyde de méthyle fixé.}$$

Par nos mesures, nous avons trouvé un déficit de 28 ‰ environ.

CHAPITRE IV

DIAMAGNÉTISME DU CHLOROSULFATE DE MÉTHYLE

DIAMAGNÉTISME DU MÉLANGE :

[CRISTAUX + FORME LABILE + FORME STABLE]

Nous avons préparé du chlorosulfate de méthyle pur, par décomposition des cristaux.

Nous avons pris son diamagnétisme par la balance de Curie et Chéneveau ; nous avons eu les déplacements suivants du spot :

Chlorosulfate	{	$\begin{matrix} 1,8 \\ 1,8 \\ 1,8 \\ 1,8 \end{matrix}$	moyenne 1,8	diamagnétique
$m = 0,97$				
Eau $m' = 0,68$	{	$\begin{matrix} 2,2 \\ 2,2 \\ 2,3 \\ 2,2 \\ 2,2 \end{matrix}$	moyenne 2,2	diamagnétique
Air	{	$\begin{matrix} 6,5 \\ 6,5 \\ 6,5 \\ 6,5 \end{matrix}$	moyenne 6,5	paramagnétique

$$\frac{m'}{m} = \frac{0,68}{0,97} \text{ et } K = -0,79 \times \frac{-1,8 - 6,5}{-2,2 - 6,5} \times \frac{0,68}{0,97} \times 10^{-6}$$

$$\text{et } K_M = -0,79 \times 0,94 \times 0,7 \times 130,5 \times 10^{-6} = -665.10^{-7}$$

La théorie nous donne ⁽¹⁾ :

⁽¹⁾ PASCAL, *Rev. gén. des Sc.*, 1923, p. 390,

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Cl} & \rightarrow & -201.10^{-7} \\
 (\text{SO}^2) \text{ sulfones} & \rightarrow & -247.10^{-7} \\
 (\text{OCH}^3) & \rightarrow & -196.10^{-7} \\
 \text{Correction} & \rightarrow & + 5.10^{-7} \\
 \hline
 \text{pour Cl — SO}^2 \text{ — OCH}^3 & \rightarrow & -639.10^{-7}
 \end{array}$$

Par nos mesures, nous avons trouvé -665.10^{-7} , confirmant ainsi la formule de constitution du chlorosulfate de méthyle :



aux erreurs d'expérience près.

Nous avons voulu voir si, arrivé au maximum de température, nous pouvions déceler, par les mesures diamagnétiques, le chlorosulfate isomère, forme labile, que nous n'avions pas pu isoler.

Pour cela nous avons pris le diamagnétisme du mélange [cristaux + forme labile + forme stable], obtenu au maximum de température :

Nous avons obtenu pour Δ :

$$\text{Mélange } m = 0,98 \left\{ \begin{array}{l} 1,9 \\ 1,9 \\ 2 \\ 2 \end{array} \right. \quad \text{moyenne 2 — diamagnétique.}$$

Les mesures ont été faites immédiatement après celles du chlorosulfate de méthyle, de sorte que l'on peut prendre pour l'eau et pour l'air, les valeurs $[-2,2]$ et $[+6,5]$.

Ceci nous a donné comme susceptibilité moléculaire :

$$K = -0,79 \times \frac{-2 - 6,5}{-2,2 - 6,5} \times \frac{0,68}{0,98} \times 10^{-6} = 0,51.10^{-6}$$

Or, nous avons affaire ici à un mélange de trois corps : [cristaux en dissolution, chlorosulfate forme labile et chlorosulfate forme stable].

Nous allons considérer le mélange chlorosulfate forme stable plus chlorosulfate forme labile comme un composé défini, de susceptibilité magnétique $[-X \cdot 10^{-6}]$.

Nous connaissons la susceptibilité magnétique des cristaux de chloro-ortho-sulfate qui est $\left[-\frac{1031}{176,5} \cdot 10^{-7}\right]$

Appliquons ici à ce mélange, considéré comme simplement formé de deux corps, la formule $100 K = K^1 x + (100 - x)K'$ où K désigne la susceptibilité mesurée, K' celle du corps entrant pour $x\%$ dans le mélange et K' celle de l'autre corps.

En considérant les valeurs absolues nous avons :

$$100 \times 0,51 = 10 \cdot \frac{103,1}{176,5} \times 90 X.$$

d'où $[X] = 0,5 \times 10^{-6}$.

De sorte que, si le chlorosulfate de méthyle stable était seul en présence des cristaux, il aurait une susceptibilité moléculaire de :

$$X_M = -0,5 \times 130,5 \cdot 10^{-6} = -652,5 \cdot 10^{-7}$$

au lieu de $-665 \cdot 10^{-7}$ trouvé plus haut. Il y a donc un composé qui, mélangé à ce chlorosulfate forme stable, en abaisse le diamagnétisme.

Le chlorosulfate isomère forme labile, avec son groupement (SO₂) des sulfites est justement susceptible d'abaisser le diamagnétisme du chlorosulfate forme stable, avec lequel il est mélangé.

Or, nous avons trouvé que cette forme labile devait exister dans la proportion de 30% .

Appelons K¹ la susceptibilité moléculaire de ce chlorosulfate forme labile, nous avons :

$$100 \times 65,25 = 33,3K^1 + 66,7 \times 66,5$$

en considérant que, dans le mélange forme labile plus forme stable, nous devons avoir $33,3\%$ de forme labile.

Ceci nous donne $K^1 = -627 \cdot 10^{-7}$.

La théorie, pour la forme labile, donnerait :

(SO) sulfites	→	— 137.10 ⁻⁷
— O —	→	— 46.10 ⁻⁷
Cl	→	— 201.10 ⁻⁷
— O — CH ³	→	— 196.10 ⁻⁷
Correction	→	+ 5.10 ⁻⁷
Forme labile	→	— 575.10 ⁻⁷

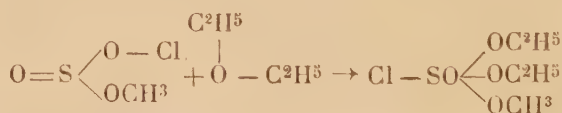
Nous avons trouvé d'après nos calculs — 627.10⁻⁷.

L'erreur relative commise sur des composés aussi instables et difficiles à manipuler est de l'ordre des erreurs maxima que l'on peut commettre pour l'établissement des constitutions par cette méthode.

Mesures diamagnétiques effectuées sur le mélange cristaux + forme labile + forme stable, pris au maximum de température, après action de l'éther oxyde d'éthyle.

Nous avons remarqué que si, arrivé au maximum de température par l'action de (CH³)₂O sur le chlorure de pyrosulfuryle, nous ajoutions de l'éther ordinaire pur, et si nous nous reportions ensuite à l'oxyde de méthyle, nous n'obtenions plus la cristallisation caractéristique de la forme labile.

Il fallait donc penser que l'oxyde d'éthyle réagissait sur la forme labile, de la même façon que l'oxyde de méthyle, et cela sans doute suivant le schéma :



devant donner ainsi le chlore ortho-sulfate mixte de méthyle et d'éthyle.

Nous avons essayé de soumettre au fractionnement le mélange ainsi obtenu, mais, même sous un vide très poussé,

nous avons toujours obtenu une décomposition à peu près totale.

Nous avons remarqué, d'ailleurs, qu'en laissant les cristaux de chloro-ortho-sulfate de méthyle en présence d'éther anhydre et pur, dans un flacon bien bouché, nous obtenions au bout de quelques heures une couche liquide intermédiaire entre l'éther et les cristaux.

Même par agitation, cette couche n'était pas nuisible à l'éther. Au contraire, elle se dissolvait facilement dans l'eau.

Nous avons isolé cette couche liquide et avons reconnu qu'elle était extrêmement instable.

La moindre élévation de température et même un vide très léger suffisaient pour amener une décomposition absolue.

Nous avons dû en faire l'analyse en renonçant à éliminer le peu d'éther englobé.

Cette analyse par hydrolyse à chaud par les alcalis nous a donné :

$$\begin{array}{ll} \text{S} = 14,8 \text{ } ^0\text{/}_0 & \frac{\text{Cl}}{\text{S}} = 1,08 \\ \text{Cl} = 16 \text{ } ^0\text{/}_0 & \end{array}$$

la théorie pour le composé $\text{Cl} - \text{SO} \begin{cases} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OCH}^3 \end{cases}$ demanderait :

$$\begin{array}{ll} \text{S} = 15,6 \text{ } ^0\text{/}_0 & \frac{\text{Cl}}{\text{S}} = 1,09 \\ \text{Cl} = 17 \text{ } ^0\text{/}_0 & \end{array}$$

Il y avait donc de grandes chances pour que nous soyons en présence du chloro-ortho-sulfate mixte ; mais son extrême instabilité ne permet pas d'obtenir un produit d'une pureté suffisante pour acquérir une certitude absolue sur sa composition.

Quoi qu'il en soit, nous avons voulu savoir quelles étaient les indications données par le diamagnétisme, au sujet de la formation de ce chloro-ortho-sulfate mixte.

Pour cela, au maximum de température, nous ajoutions de l'oxyde d'éthyle et nous séparions le peu de cristaux précipités. Ensuite, avec beaucoup de précautions, nous évapo-

rions du mieux possible l'éther en excès ⁽¹⁾. Ensuite, nous mesurons, sur ce mélange : [chlorosulfate de méthyle plus chloro-ortho-sulfate mixte] les elongations maxima du spot, avec la balance de Curie et Chéneveau.

Nous avons trouvé :

Mélange m 0,91	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4 \\ 1,4 \\ 1,5 \\ 1,4 \\ 1,4 \end{array} \right.$	moyenne 1,4	diamagnétique.
Eau $m' = 0,73$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,5 \\ 2,6 \\ 2,5 \\ 2,5 \end{array} \right.$	moyenne 2,5	diamagnétique.
Air	$\left\{ \begin{array}{l} 9 \\ 9,2 \\ 9,2 \\ 9,2 \end{array} \right.$	moyenne 9,2	paramagnétique.

Nous avons donc :

$$K = -0,79 \frac{-1,4 - 9,2}{-2,5 - 9,2} \times \frac{0,73}{0,91} \times 10^{-6} = -0,53 \cdot 10^{-6}$$

Or, nous avons vu que la proportion de forme labile est de 33,3 % environ; d'autre part, 130 gr. 5 de chlorosulfate forme labile donnent naissance à 204 gr. 5 de chloro-ortho-sulfate mixte — ceci en supposant la réaction complète. Le pourcentage de chloro-ortho-sulfate sera donc de

$$\frac{204,5 \times 33,3}{130,5} = 52 \% \text{ environ.}$$

La formule relative aux mélanges nous donnera donc :

$$100 \times 0,53 = X \times 52 + 48 \times 0,5$$

¹ Dans cette opération, le liquide prend, presque chaque fois, une teinte brune due à une décomposition commençante.

X étant la susceptibilité magnétique du chloro-ortho-sulfate mixte et 0,5 celle du chlorosulfate de méthyle.

Nous tirons de là :

$$|X| = -0,56 \cdot 10^{-6}$$

et $K_m = -0,56 \times 204,5 = -1145 \cdot 10^{-7}$

Or, pour la formule de constitution du chloro-ortho-sulfate, les tables de Pascal (¹) nous donnent :

Cl	→	—	201. 10 ⁻⁷
(SO)	→	—	264. 10 ⁻⁷
(OCH ³)	→	—	196. 10 ⁻⁷
2 (OC ² H ⁵)	→	—	632. 10 ⁻⁷
Correction	→	+	5. 10 ⁻⁷
Chloro-ortho-sulfate mixte	→	—	<u>1.288. 10⁻⁷</u>

Par nos calculs, nous avons trouvé — 1.145. 10⁻⁷.

Action de l'oxyde d'éthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle. — Mesures diamagnétiques.

Nous avons employé du chlorure de pyrosulfuryle deux fois distillé à l'abri de l'humidité.

L'action de l'éther oxyde d'éthyle est très violente et s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur ; aussi convient-il d'opérer dans la glace fondante et d'employer un bon réfrigérant à reflux. Il est préférable de verser le chlorure de pyrosulfuryle dans un grand excès d'éther, plutôt que de faire l'opération inverse. Il faut agiter constamment.

Dans le ballon où s'effectue la réaction, on voit apparaître peu à peu un trouble blanchâtre, qui se fait de plus en plus épais et, au bout de quelques instants, une couche assez dense, jaunâtre, se dépose au fond du ballon. Il faut rapidement la décanter et la laver plusieurs fois à l'éther bien sec, car cette couche liquide se décompose très facilement.

(¹) PASCAL, *Rev. gén. des Sc.*, 1923, p. 390 à 393.

Il est impossible de la distiller, et même la moindre élévation de température suffit pour la décomposer et faire apparaître dans le ballon un volumineux dépôt de charbon. On évapore l'éther avec grande précaution et s'arrêtant quand la teinte devient sensiblement brune, indiquant que l'on ne doit pas insister, sous peine de décomposition complète.

Il était à peu près évident que nous étions en présence de chloro-ortho-sulfate d'éthyle.

Sur un produit forcément impur, nous avons dosé, par hydrolyse à chaud, le soufre et le chlore, et trouvé :

$$\begin{cases} S = 13\% \\ Cl = 14,4\% \end{cases} \quad \frac{Cl}{S} = 1,1$$

La théorie demanderait :

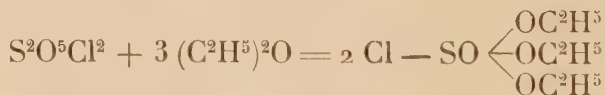
$$\begin{cases} S = 14,6\% \\ Cl = 16\% \end{cases} \quad \frac{Cl}{S} = 1,09$$

Remarquons qu'il est presque impossible d'obtenir des résultats plus près de la théorie, car, avec un produit aussi instable, les moyens d'épuration, soit physiques, soit chimiques, manquent totalement.

Nous avons voulu vérifier si la théorie du diamagnétisme n'était pas en désaccord avec la formation de ce chloro-ortho-sulfate d'éthyle.

Nous avons opéré sur 6 gr. 6 de chlorure de pyrosulfuryle, et, en fin de réaction, nous avons mesuré une augmentation de poids de 5 grammes.

Pour la réaction totale :



la théorie demanderait 6 gr. 8.

D'après cela, nous avons donc un pourcentage de chloro-ortho-sulfate formé de $100 \times \frac{5}{6,8} = 73\%$.

Le diamagnétisme nous a donné pour les elongations du spot :

Produit de réaction $m = 0,77$	{	1,7	moyenne 1,6	diamagnétique.
		1,6		
		1,6		
		1,6		
		1,6		
		1,6		
Eau $m' = 0,73$	{	2	moyenne 2	diamagnétique.
		2		
		2,2		
		2		
		2		
Air	{	10,2	moyenne 10	paramagnétique.
		10		
		10		
		10		

Ce qui nous donne :

$$K = -0,79 \frac{-1,6 - 10}{-2 - 10} \times \frac{0,73}{0,77} = 10^{-6} = -0,68.10^{-6}$$

En fixant à 73 % la proportion approximative de chloro-ortho-sulfate d'éthyle, nous avons :

$$100 \times 0,68 = 73.K^1 + 27 . K'$$

K^1 représente la susceptibilité magnétique du chloro-ortho-sulfate d'éthyle.

K' représente celle du chlorosulfate d'éthyle avec lequel il est mélangé; nous pouvons calculer $K' = \frac{76,4}{144,5} . 10^{-6}$, soit :

$$K' = -0,52.10^{-6} (1).$$

On a donc en considérant les valeurs absolues :

$$100 \times 0,68 = 73 K^1 + 27 \times 0,52$$

(1) D'après la théorie de l'additivité du diamagnétisme.

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad K^I &= -0,7 \cdot 10^{-6} = -73 \cdot 10^{-7} \\ \text{et} \quad K^I_M &= -73 \times 218,5 \cdot 10^{-7} = -1515 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

alors que la théorie donne pour la constitution du chloro-ortho-sulfate ⁽¹⁾ :

$$\begin{array}{rcll} \text{Cl} & \rightarrow & - & 201 \cdot 10^{-7} \\ (\text{S hexavalent}) - (\text{SO}) & \rightarrow & - & 264 \cdot 10^{-7} \\ (\text{OC}^2\text{H}^5)^3 & \rightarrow & - & 948 \cdot 10^{-7} \\ \hline \text{Chloro-ortho-sulfate} & & - & 1.413 \cdot 10^{-7} \end{array}$$

Conclusion.

Les résultats auxquels nous sommes arrivé, par les mesures diamagnétiques, ne sont certainement pas d'une grande précision.

Ces mesures elles-mêmes, effectuées avec la balance magnétique de Curie et Chéneveau, dont nous disposions au laboratoire, sont fatalement entachées d'une erreur de l'ordre de 4 % environ, surtout pour les faibles déplacements du spot, formé à peu de distance.

Quoi qu'il en soit, nous pensons que l'approximation est suffisante pour déceler, dans les cas comme ceux que nous venons d'examiner, la présence de composés qu'il est impossible ou très difficile d'isoler.

Dans de telles conditions, la méthode des susceptibilités magnétiques, dont M. Pascal a fait une étude si remarquable et si approfondie, est sûrement un moyen précieux de contrôle ou même d'investigation.

(1) Pascal, *Rev. Gén. des Sc.*, 1923, p. 390 à 393.

CHAPITRE V

DÉCOMPOSITION DU CHLORO-ORTHO-SULFATE DE MÉTHYLE

A L'AIR SEC

TENSION DE VAPEUR DES CRISTAUX A 20°

ACTION DE LA CHALEUR

L'humidité est le principal agent de destruction des cristaux de chloro-ortho-sulfate de méthyle. Dans une atmosphère sèche, et en présence de leurs eaux-mères, les cristaux sont relativement assez stables. Mais aussitôt que ces eaux-mères sont éliminées, les cristaux ne se conservent pas, même en atmosphère sèche, plus de quelques secondes, se transformant en un liquide formé en majeure partie de chlorosulfate de méthyle.

Cependant, en tube scellé, on peut facilement conserver ces cristaux pendant quelques heures. Ainsi 0 gr. 5 ont pu être conservés pendant vingt-quatre heures environ. Mais, au bout de ce temps, l'éther même ne décèle aucune trace des cristaux, et en ouvrant le tube, on constate une assez forte pression intérieure; les gaz qui s'en dégagent sont inflammables.

Nous avons essayé de prendre le point de fusion des cristaux. Nous pensons que, à proprement parler, il est difficile d'attribuer à ces cristaux un point de fusion, au sens exactement physique du mot.

En effet, il existe bien un point où l'élément liquide prend naissance, et où les cristaux disparaissent. Mais il est vraisemblable que cet élément liquide provient en grande partie d'une décomposition des cristaux.

Ce produit de décomposition étant principalement formé

de chlorosulfate de méthyle, les cristaux s'y dissolvent peu à peu.

En tube ouvert, muni d'un tube à CaCl_2 , les premières traces de liquide apparaissent vers 60° .

Par refroidissement lent, nous n'avons constaté aucune recristallisation. Au bout de quelques minutes, l'éther n'accusait plus aucune trace de cristaux.

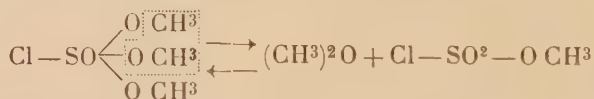
En tube scellé, les premières traces de liquide apparaissaient toujours vers 60° , mais, contrairement à ce que nous avons constaté en tube ouvert, le liquide recristallisait en partie, par refroidissement.

Nous avons déjà observé qu'en tube scellé les cristaux se conservaient plus longtemps; ici, nous constatons qu'en tube scellé le liquide recristallise par refroidissement; nous voyons donc qu'en changeant les conditions de pression nous changeons l'allure du phénomène. Il nous était permis de penser que nous étions en présence d'une dissociation.

Cependant le phénomène se compliquait du fait que, même en tube scellé, les cristaux ne se conservaient pas plus de quelques heures, cette durée de conservation des cristaux dépendant essentiellement de la quantité de matière mise en jeu.

Il fallait donc penser que ce phénomène de dissociation se doublait d'un phénomène de décomposition, s'exerçant en fonction du temps et de la masse des cristaux.

Il apparaissait comme évident que, en tube scellé, la dissociation devait s'effectuer suivant le schéma :



le chlorosulfate gardant, en partie, sa forme labile isomère, grâce à la présence stabilisante de l'oxyde de méthyle.

Cet équilibre va subsister jusqu'à ce que, avec le facteur temps, la décomposition intervienne.

En tube ouvert, au contraire, l'élimination de l'oxyde de

méthyle va entraîner une dissociation qui tendra à être totale dans le sens de la formation de chlorosulfate de méthyle, forme stable ordinaire.

Nous verrons que la composition du liquide résultant de la décomposition des cristaux, en tube ouvert, dépend essentiellement de la température à laquelle s'est effectuée cette décomposition, autrement dit de la vitesse de cette décomposition.

L'oxyde de méthyle a été mis en évidence de la manière suivante :

Les cristaux étaient contenus dans un petit tube à essai, muni d'une tubulure latérale.

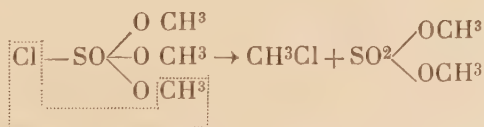
Les gaz de la décomposition étaient entraînés par un courant d'air préalablement desséché par l'acide sulfurique.

Ce courant d'air, entraînant les produits de décomposition, barbotait ensuite dans une faible quantité de chlorure de pyrosulfuryle refroidi. Nous avons opéré sur 1 gramme de cristaux, à 15°. L'expérience a duré dix heures.

Nous avons obtenu ainsi une formation très nette de cristaux de chloro-ortho-sulfate de méthyle, démontrant d'une façon indiscutable, la présence de l'oxyde de méthyle dans les produits de la décomposition des cristaux.

Dans le liquide résultant de cette décomposition, nous avons fractionné environ 30 % de sulfate neutre de méthyle et environ 70 % de chlorosulfate de méthyle ordinaire, forme stable.

La présence du sulfate neutre de méthyle nous faisait prévoir un second mode de décomposition des cristaux, suivant le schéma :

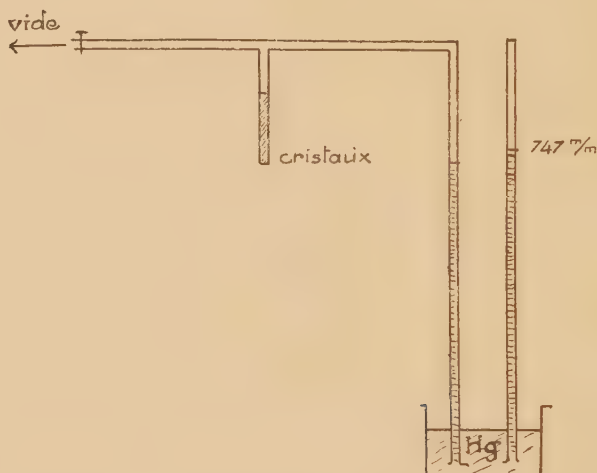


avec formation de chlorure de méthyle.

Ce chlorure de méthyle n'a pas été très facile à caractériser. Cependant, en opérant sur une assez forte quantité de cristaux

et en recueillant les gaz de décomposition dans une solution concentrée de soude, maintenue à -10° , et en chauffant ensuite cette solution, vers 200° , pendant trois heures, en tube scellé, nous avons pu caractériser la présence de l'alcool méthylique, par sa transformation préalable en aldéhyde formique et caractérisation par la réaction de Grosse-Bohle, au moyen d'une solution de chlorhydrate de rosaniline décolorée par $\text{SO}^3\text{Na}^2 + \text{HCl}$ ⁽¹⁾.

Tension de vapeur des cristaux de chloro-ortho-sulfate de méthyle.



Nous avons employé l'appareil représenté par le schéma ci-dessus. Nous avons opéré sur 0 gr. 6 de cristaux, à la température de 23° , sous une pression initiale de 1 cm. de Hg, la pression extérieure étant de $H = 747$ mm. de Hg.

En fonction du temps, nous avons obtenu les résultats suivants :

(1) L'oxydation de CH^3OH en $\text{H} - \text{CHO}$ peut se faire par H^2O^2 ou bien tout simplement au moyen d'un tortillon de cuivre porté au rouge.

Cette réaction doit se faire en milieu très acide. On obtient une coloration violacée très sensible.

Courbe n° 1.

2 minutes . .	5 millimètres de tension.		
5 — . . .	20 — —		
10 — . . .	43 — —		
20 — . . .	90 — —		
30 — . . .	128 — —		
64 — . . .	240 — —		
74 — . . .	267 — —		
4 h. 21 — . . .	511 — —		
4 h. 40 — . . .	531 — —		
5 h. 23 — . . .	570 — —		
6 h. 52 — . . .	618 — —		

Nous avons ensuite opéré avec une masse $m' = 0$ gr. 45 de cristaux dans les mêmes conditions. Nous avons obtenu la courbe n° 2 :

2 minutes . .	5 millimètres de tension.		
5 — . . .	10 — —		
10 — . . .	19 — —		
15 — . . .	29 — —		
20 — . . .	34 — —		
33 — . . .	50 — —		
150 — . . .	78 — —		
17 h. 43 — . . .	303 — —		
21 heures . . .	323 — —		
24 heures . . .	334 — —		

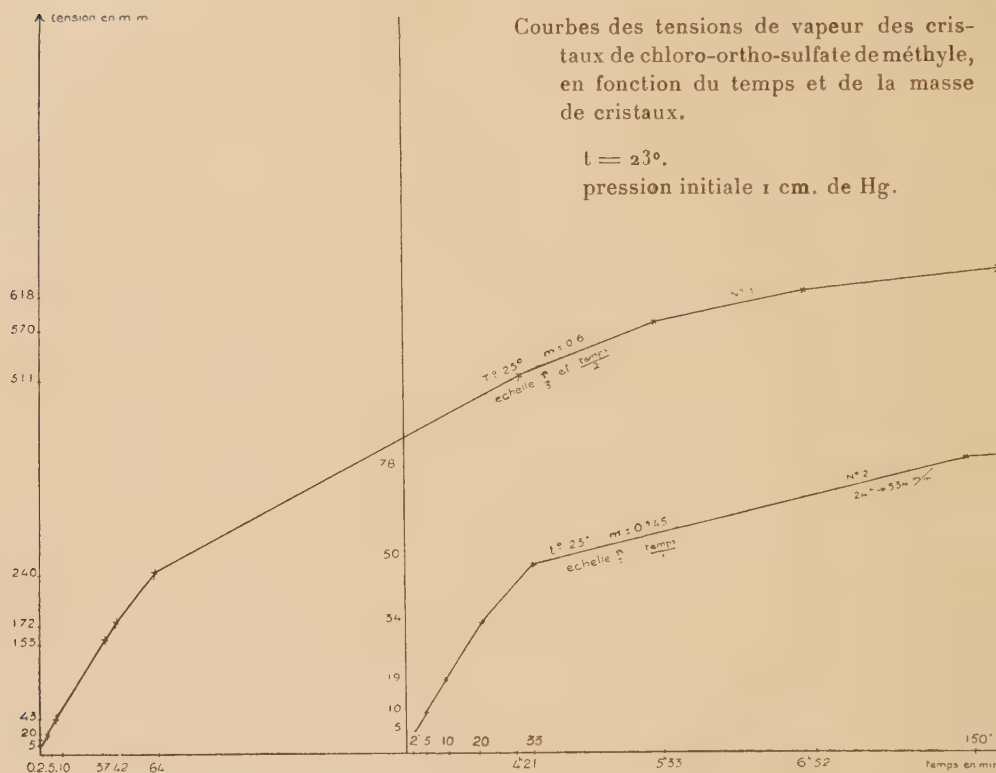
décomposition totale.

Pour deux masses de cristaux totalement différentes, nous avons observé, dans les mêmes conditions, une tension constante de 5 mm. au bout d'un même temps 2'.

Nous avons reconnu que le phénomène était plus général, car l'expérience, recommencée plusieurs fois, avec des masses de matière essentiellement variables, nous a toujours indiqué une tension voisine de 5 mm. au bout du même temps (2 minutes), alors que, dans les temps suivants, cette tension varie proportionnellement à la masse des cristaux.

Il nous est donc permis de considérer que, jusqu'au temps 2'

après le commencement du phénomène, nous enregistrons une tension indépendante de la masse de cristaux employée, par conséquent, que nous sommes encore dans la période de dissociation.



Après le temps 2', la dissociation s'accompagne du phénomène de décomposition, qui prend naissance précisément à ce moment-là.

Pour $m = 0,6$, l'allure du phénomène varie ensuite à peu près linéairement en fonction du temps, jusqu'au temps $t = 64'$ environ.

Pour $m' = 0,45$, la fonction linéaire cesse à peu près à $t = 20'$.

Le phénomène prend ensuite une allure nettement parabo-

lique jusqu'à une valeur limite atteinte au bout de vingt-quatre heures pour $m' = 0,45$.

Les deux courbes sont nettement parallèles, mais fortement décalées, indiquant par là que l'allure générale du phénomène est identique dans les deux cas, mais que les tensions varient en fonction des masses de matière employées. C'est la caractéristique principale du phénomène de la décomposition.

Cette décomposition, quand elle a été totale, nous a laissé un liquide résiduel contenant environ 4 fois plus de chlorosulfate de méthyle que de sulfate neutre.

Le rapport a été, à peu près, trouvé égal à :

$$\frac{\text{Chlorosulfate de méthyle}}{\text{Sulfate neutre de méthyle}} = \frac{25,6}{6}$$

Décomposition des cristaux en fonction de la température.

Nous avons opéré sur des masses de matière sensiblement égales, et avons laissé décomposer les cristaux à 0°, 20°, 40° et 60°.

Dans ces expériences, effectuées dans des tubes à essais, fermés par un des tubes à CaCl_2 , nous avons dosé le chlorosulfate de méthyle et le sulfate neutre, toujours en fin de réaction, et en nous assurant que toute trace de cristaux avait disparu.

Le degré hygrométrique, pris avec l'hygromètre de Crova a été sensiblement constant et égal à $1/2$ environ.

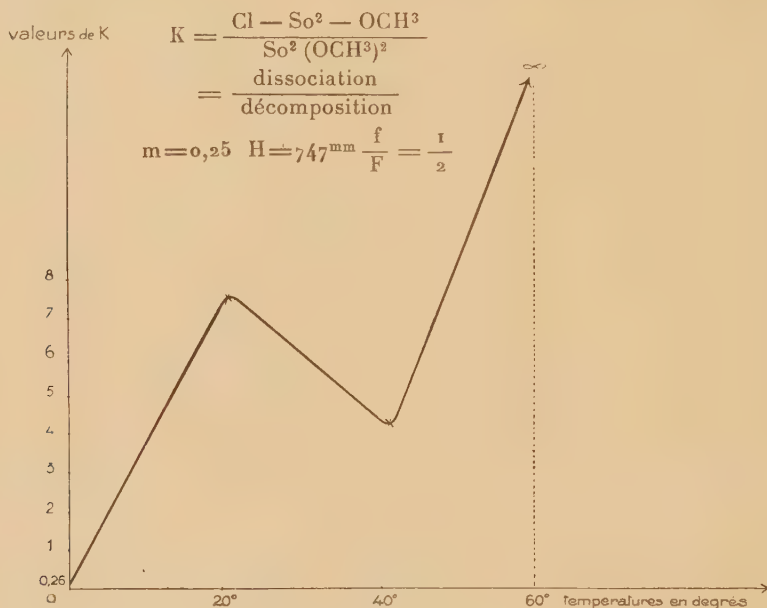
Nous avons fait le rapport $\frac{\text{chlorosulfate}}{\text{sulfate neutre}} = K$

et étudié les variations de K en fonction de la température.

Nous avons constaté que la valeur de K passait de la valeur 0,26 à la valeur 7,5 entre les températures 0° et 20°. Ceci nous indiquait que, jusqu'à 20°, la formation de chlorosulfate prévalait; nous pouvions donc conclure à la prédominance de la dissociation sur la décomposition.

La valeur de K baissait ensuite de 20° à 40° environ, montrant ainsi qu'entre ces deux températures, la décomposition l'emportait sur la dissociation.

Enfin, à partir de 40°, la valeur de K augmentait, pour tendre, aux environs de 60°, vers une valeur extrêmement grande.



Par l'allure générale de la courbe, nous voyons très nettement qu'à partir de 40° la dissociation croît de plus en plus par rapport à la décomposition.

Ceci mettait en évidence un fait important, c'est qu'aux environs de 60°, la dissociation est totale et la décomposition est nulle, donnant ainsi au rapport K une valeur infinie.

Autrement dit, vers 60°, les cristaux sont presque immédiatement dissociés en oxyde de méthyle et chlorosulfate de méthyle avant que la décomposition n'ait eu le temps d'intervenir.

Il en est évidemment de même pour les températures supérieures à 60°.

La courbe ci-dessus représente les variations de K, rapport du chlorosulfate de méthyle au sulfate neutre, issus de la décomposition des cristaux de chloro-ortho-sulfate de méthyle, et cela en fonction de la température.

Remarquons que cette courbe représente, en même temps, les variations du rapport de l'oxyde de méthyle au chlorure de méthyle dégagés au cours de la décomposition.

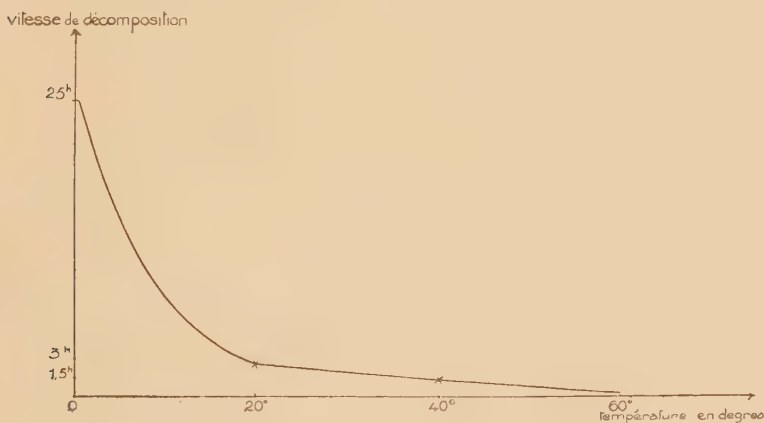
Enfin, cette courbe représente, en fonction de la température, les variations des deux phénomènes coexistants : dissociation et décomposition, l'un par rapport à l'autre.

Variation de la vitesse de décomposition des cristaux en fonction de la température.

Pour 0 gr. 25 de matière, avec $H = 747$ mm. de Hg et $\frac{f}{F} = \frac{1}{2}$, la décomposition a duré :

- 25 heures à 0° .
- 3 heures à 20° .
- 1 h. $1/2$ à 40° .
- 5' à 60° .

La vitesse varie suivant la courbe ci-après ⁽¹⁾.



¹ Les deux courbes ci-dessus nous montrent que la quantité de sulfate neutre de méthyle formée au cours de la décomposition varie en raison directe du facteur temps.

Action de l'humidité sur les cristaux.

L'humidité est le principal agent de destruction des cristaux. Nous avons étudié le mécanisme de son action, en employant le dispositif suivant :

Le courant d'air humide était obtenu par déplacement et barbotage dans un flacon contenant de l'eau.

Environ 3 grammes de cristaux étaient placés dans un tube à essai muni d'une tubulure latérale; l'air humide venait lécher ces cristaux, et les gaz dégagés se rendaient dans un premier flacon contenant de l'eau distillée et ensuite dans une solution concentrée de soude maintenue à — 10°.

Nous avons laissé l'appareil en marche environ 10 heures, au bout desquelles les cristaux étaient transformés en un liquide fortement lacrymogène.

Le fractionnement du liquide résiduel a permis d'isoler du chlorosulfate de méthyle vers 136°-137° sous H normal et du sulfate neutre vers 188°-190°.

Dans ce liquide résiduel, l'analyse nous a révélé que le rapport du chlorosulfate de méthyle formé, au sulfate neutre, était d'environ 7/5.

Dans le flacon à eau distillée, nous avons reconnu des traces d'acide chlorhydrique.

Action d'une molécule d'eau sur une molécule de cristaux.

La réaction est vive et s'effectue avec effervescence et dégagement de chaleur.

Un abondant dégagement gazeux s'est produit et a été recueilli dans l'eau distillée et ensuite dans une solution concentrée de soude à — 10°.

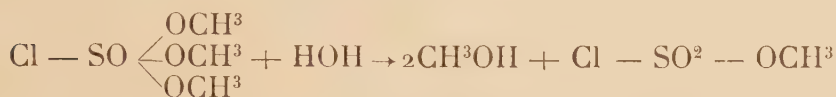
Nous entraînions les gaz par un courant d'air sec. Une boule à brome servait à faire tomber l'eau goutte à goutte.

Dans l'eau distillée nous avons décelé une acidité due uniquement à de l'HCl dégagé au cours de la réaction.

Le liquide résiduel ne contenait plus qu'une faible partie de chlorosulfate de méthyle et était constitué presque entièrement par du sulfate neutre de méthyle.

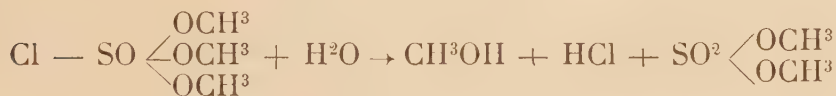
Interprétation des résultats.

L'action de l'humidité sur les cristaux peut, en gros, se représenter par le schéma suivant :



Quant au sulfate de méthyle neutre, il peut provenir, soit d'une action secondaire du chlorosulfate de méthyle sur l'alcool méthylique ⁽¹⁾, soit aussi directement des cristaux ayant déjà subi le phénomène de la décomposition — l'expérience ayant duré dix heures environ.

L'eau, à raison d'une molécule pour une molécule de cristaux, paraît agir de la façon suivante :



Il est évident que l'action de l'humidité et l'action d'une molécule d'eau sur les cristaux ne sont pas séparées par des cloisons bien étanches, et il est plus que probable que les deux réactions que nous venons de décrire empiètent plus ou moins l'une sur l'autre.

Ces réactions sont d'autant plus complexes et difficiles à étudier que des réactions secondaires prennent naissance parmi les produits issus de la réaction, par exemple alcool méthy-

(1) Dans cette action il se forme aussi, et surtout, l'acide méthyl-sulfurique qui, très instable, n'est pas identifié par le fractionnement.

lique et acide chlorhydrique, hydrolyse partielle du chloro-sulfate de méthyle, etc., en même temps que la dissociation et la décomposition en fonction du temps interviennent.

Hydrolyse des cristaux.

A la rigueur, l'analyse des cristaux de chloro-ortho-sulfate peut se faire par hydrolyse, mais à la condition de prendre quelques précautions. Il est nécessaire de briser l'ampoule scellée contenant un poids déterminé de cristaux, au sein d'une grande masse d'eau, ou mieux de soude en solution concentrée, contenue dans un flacon soigneusement bouché à l'émeri.

En effet, l'expérience a prouvé qu'il se dégage et se perd une assez grande proportion d'HCl, pouvant atteindre 10 % quand on verse de l'eau ou de la soude sur les cristaux. La perte en HCl est du même ordre de grandeur, si on verse les cristaux dans un excès d'eau ou d'alcali. On voit donc la nécessité d'opérer en flacon hermétiquement bouché.

L'hydrolyse est longue (24 h. pour 0 gr. 3) à froid. On évitera ces inconvénients en employant la méthode de Carius.

En présence d'un grand excès d'eau, en flacon bouché, les cristaux de chloro-ortho-sulfate se dissocient instantanément, en donnant presque uniquement du chlorosulfate de méthyle en en libérant de l'oxyde de méthyle.

Donc, en fait, l'étude de l'hydrolyse des cristaux de chloro-ortho-sulfate de méthyle se ramène à l'étude de l'hydrolyse du chloro-sulfate de méthyle pur.

Hydrolyse du chlorosulfate de méthyle pur.

Nous avons constaté que, lorsqu'on verse de l'eau sur du chlorosulfate de méthyle, ou bien lorsqu'on fait l'inverse, on a toujours un dégagement d'HCl pouvant conduire à des erreurs pour le pourcentage de chlore.

Le soufre est généralement assez exact. Ce phénomène se produit même si on remplace l'eau par une solution de soude ou de potasse.

Ici encore il sera donc nécessaire d'opérer la rupture d'un petit tube à substance, au sein d'une grande masse d'eau ou mieux d'alcali, contenue dans un flacon bien bouché ⁽¹⁾.

Ainsi, en opérant sur 1 gr. 3 de chlorosulfate laissé à froid pendant 24 h. en présence de 200 cc. d'eau, nous avons obtenu une acidité exacte de 30 cc. de NaOH et un chlore satisfaisant :

$$\text{Cl} = 26,9 \text{ } ^0/\text{o} \text{ au lieu de } \text{Cl} = 27,1.$$

Il peut être préférable, dans certains cas, d'employer la méthode d'hydrolyse, quand on le peut, que la méthode de Carius, évidemment plus sûre, mais aussi d'un emploi moins commode.

Il faut avoir soin d'employer un grand excès d'eau, sans quoi il serait possible d'aboutir à une formation secondaire de sulfate neutre de méthyle extrêmement difficile à hydrolyser.

De même, en solution concentrée, il serait possible d'avoir formation partielle de CH_3Cl par action de HCl naissant sur l'alcool d'hydrolyse. Or, ce chlorure de méthyle est pratiquement indécomposable par l'eau.

Nous avons constaté qu'au cours de son hydrolyse le chlorosulfate de méthyle agissait comme réducteur, en présence de MnO^4K . Cela, sans doute, à cause de l'alcool méthylique mis en liberté.

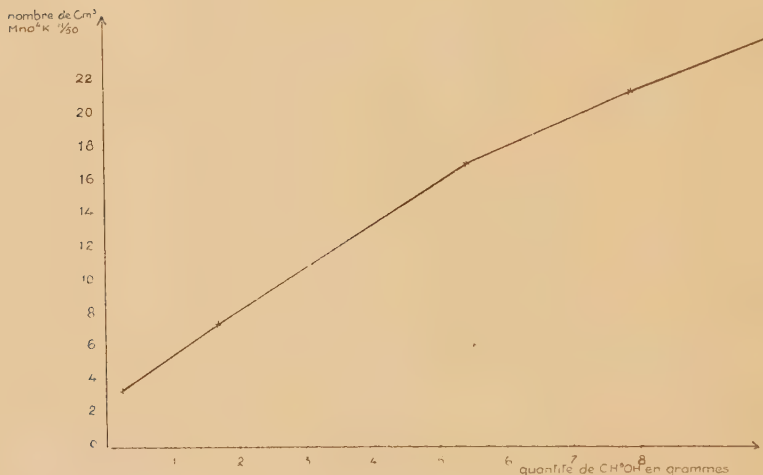
Nous avons pensé pouvoir suivre ainsi l'hydrolyse du chlorosulfate au moyen d'une solution de MnO^4K .

Nous avons d'abord vérifié, avec des quantités variables d'alcool méthylique absolu, la variation, en raison directe du nombre de cc. de MnO^4K décolorés. Nous avons ainsi obtenu

(1) Il est nécessaire d'employer un excès d'eau, car, en présence de la quantité d'eau théorique, l'hydrolyse est incomplète, un équilibre s'établissant, comme dans le cas du chlorure de pyrosulfuryle.

la courbe suivante, à 15°, avec 200 cc. d'eau, et une agitation de 120 tours à la minute.

0 gr. 19	CH ³ OH.	, .	3,5 cc. MnO ⁴ K ^N / ₅₀	
1 gr. 68	— . . .	7,5	—	
5 gr. 44	— . . .	17	—	
7 gr. 9	— . . .	21	—	

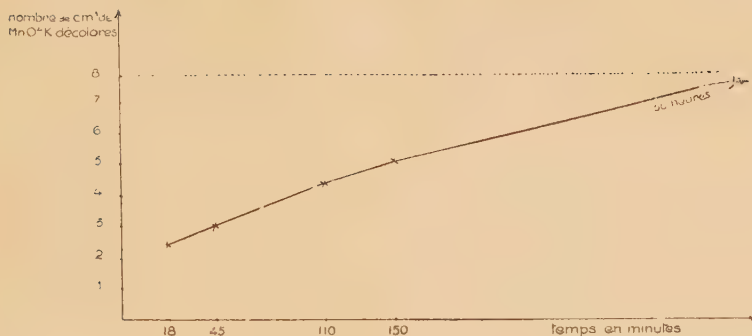


La courbe, du moins dans cet intervalle, est assez sensiblement fonction linéaire de la quantité de CH³OH employée.

Nous avons appliqué la méthode au permanganate, à 2 gr. 9 de chlorosulfate de méthyle pur, dans des conditions identiques.

Nous avons obtenu la courbe ci-contre, donnant l'allure générale de la marche de l'hydrolyse du chlorosulfate de méthyle :

Au bout de	18 minutes	2 cc. 4	MnO ⁴ K ^N / ₅₀	décolorés
—	45	—	3	—
—	110	—	4,4	—
—	150	—	5,2	—
—	∞	—	8	—



Nous avons porté en ordonnées le nombre de cc. de MnO_4K décolorés. Il est évident que ce nombre de cc. est à chaque instant proportionnel à la quantité de chlorosulfate hydrolysée. La courbe est asymptote à un axe parallèle à l'axe des abscisses et ayant le nombre 8 pour ordonnée.

Il est à signaler ici que les virages obtenus de cette façon ne sont pas très nets, donc les dosages imparfaits. Le virage semble plus net en présence d'un sel de manganèse, ou bien en opérant en présence d'une quantité connue de sel de Nohr dont on tient compte dans le calcul.

Nous avons également suivi l'hydrolyse du chlorosulfate de méthyle en mesurant à chaque instant l'acidité de la liqueur. La quantité de chlorosulfate hydrolysée est à chaque instant proportionnelle à l'acidité de la solution.

En opérant avec une solution de $NaOH$ 2N, sur 1 gr. de chlorosulfate dans 200 cc. d'eau à 15° avec une agitation de 120 tours à la minute, nous avons obtenu la courbe n° 1 :

Au bout de 20 minutes 0 cc. 8 $NaOH$ 2N employés				
—	85	—	3 cc. 8	—
—	260	—	6 cc. 4	—
—	325	—	6 cc. 7	—
—	∞	—	7 cc.	—

Avec 2 gr. 4 de chlorosulfate, dans les mêmes conditions, nous avons obtenu la courbe n° 2 :

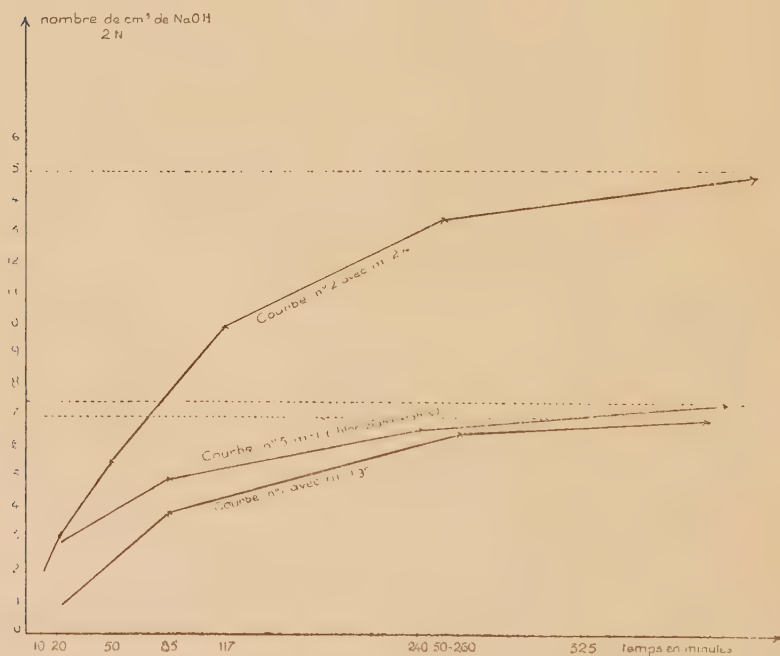
Au bout de 10 minutes 2 cc. NaOH 2N employés

—	20	—	3 cc. 2	—
—	50	—	5 cc. 6	—
—	117	—	10 cc.	—
—	250	—	13 cc. 4	—
—	∞	—	15 cc.	—

L'allure générale de la courbe est comparable à la précédente, mais la courbe elle-même est décalée vers le haut, à cause de la quantité plus forte de chlorosulfate employée.

Enfin, toujours dans les mêmes conditions, nous avons soumis à l'hydrolyse 1 gr. du mélange [chlorosulfate ordinaire + chlorosulfate forme labile] obtenu au maximum de température.

Nous avons ainsi obtenu la courbe n° 3, avec les résultats suivants :



Au bout de,	20 minutes	2 cc. 9	NaOH 2N employés
—	50	—	4 cc. —
—	240	—	6 cc. 6 —
—	∞	—	7 cc. 5 —

Comme on le voit, la courbe est un peu décalée vers le haut, surtout au début de l'hydrolyse, par rapport à la courbe n° 1, relative au chlorosulfate forme stable.

Peut-être peut-on y voir l'influence de la forme labile, dont la liaison $[-O-Cl]$ activerait l'hydrolyse ?

Remarquons que les courbes obtenues ci-dessus ne sont pas rigoureusement exactes. Nous n'avons tenu compte ni des variations de dilution, ni de l'influence des quantités croissantes d'alcalis que nous introduisions au cours du dosage.

Quoi qu'il en soit, ces courbes nous donnent l'allure générale du phénomène d'hydrolyse.

Elles ont ceci de commun entre elles, et aussi avec la courbe d'hydrolyse du chlorure de pyrosulfuryle, donnée au début de ce travail, c'est que l'hydrolyse n'est pas fonction linéaire du temps.

La courbe prend une allure parabolique, indiquant que l'hydrolyse diminue, à mesure que la concentration en ions $[H^+]$ de la solution augmente.

CHAPITRE VI

ACTION DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE SUR LA MONOCHLORHYDRINE TRIMÉTHYL-ORTHO-SULFURIQUE

Après avoir montré l'existence des cristaux de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique, nous avons essayé d'arracher leur atome d'halogène et de le remplacer par un quatrième radical (OCH^3), pensant ainsi obtenir l'orthosulfate neutre de méthyle $\text{SO}(\text{OCH}^3)^4$, dérivant directement de l'acide ortho-sulfurique $\text{SO}(\text{OH})^4$.

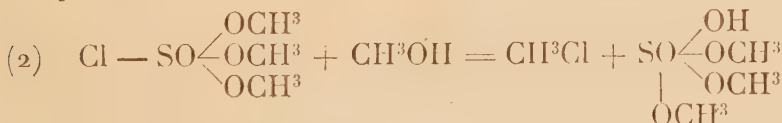
Nous avons constaté que l'alcool méthylique réagissait violemment sur les cristaux, avec effervescence et dégagement de chaleur.

Nous avons pensé que la réaction de l'alcool s'effectuait d'après le schéma suivant :



nous donnant ainsi l'orthosulfate neutre cherché.

Contrairement à notre attente, nous avons remarqué que l'action de l'alcool méthylique sur les cristaux ne s'effectuait pas selon l'équation précédente, mais bien suivant le schéma ci-après :



nous donnant ainsi l'acide triméthyl-ortho-sulfurique, autrement dit, l'orthosulfate acide de méthyle.

Nous avons vérifié l'équation avec des rendements voisins de la théorie. Cependant, il paraît prendre naissance, au cours de la réaction, une faible quantité d' HCl , indiquant par là que la réaction (1) s'effectue, mais d'une façon très restreinte, par rapport à la réaction (2) qui est, à coup sûr, la réaction principale.

Nous avons reconnu que le mode de réaction du chloro-ortho-sulfate de méthyle sur CH^3OH n'était qu'un cas particulier d'une propriété chimique, curieuse, mais générale, des chlorosulfates qui agissent sur les alcools pour donner presque quantitativement les éthers-sels acides, tandis que la formation d'éther neutre s'effectue en très faible quantité.

L'acide triméthyl-ortho-sulfurique ainsi obtenu n'a pas pu être isolé par fractionnement, car il n'est pas distillable, même sous un vide assez poussé.

Une température peu élevée, ou même un léger vide, suffisent pour le décomposer. Nous avons dû avoir recours à des moyens physiques pour l'isoler.

Mode opératoire (1). — Les cristaux de chloro-ortho-sulfate de méthyle sont préparés par la méthode ordinaire. On doit soigneusement les essorer pour éliminer autant que possible le chlorosulfate de méthyle, qui serait susceptible de réagir pour son propre compte sur CH^3OH , donnant ainsi :



Ces cristaux secs, autant que possible, sont versés dans deux fois leur poids d'alcool, maintenu à zéro degré.

La réaction est vive et instantanée (2).

(1) Cette préparation, tout au moins dans sa première partie, doit s'effectuer avec le masque.

(2) Si, au contraire, l'alcool était versé sur les cristaux, la réaction serait beaucoup trop brutale, et le dégagement de chaleur tel qu'il serait susceptible de décomposer le produit de réaction.

Ensuite, on évapore l'excès d'alcool sous le vide, mais en évitant soigneusement toute élévation de température. L'action prolongée du vide suffit même pour donner au produit une teinte brunâtre, indiquant une décomposition commençante.

Dès l'apparition de cette coloration, il est bon de couper le vide et de continuer l'évaporation de l'alcool par barbotage d'un courant d'air sec.

Malgré ces précautions, le produit obtenu est presque toujours coloré en brun, et, malheureusement, n'est pas d'une extrême pureté, contenant en particulier un peu d'alcool.

L'acide triméthyl-ortho-sulfurique est insoluble dans l'éther. On profite de cette propriété pour le laver plusieurs fois avec de l'éther bien sec. On élimine l'éther retenu, par barbotage d'air sec à température ordinaire.

On obtient ainsi un produit liquide d'odeur non désagréable, soluble dans le chloroforme, l'acétone, l'eau et l'alcool, en toutes proportions. L'eau le dissout, mais à froid ne le décompose qu'extrêmement peu. A chaud, cette décomposition, quoique un peu plus importante, est très lente.

Cet acide a tous les caractères d'un acide fort.

Dosage des éléments.

Soufre : Le dosage du soufre se fait commodément par la méthode de Carius. Il se fait aussi par hydrolyse à chaud, au moyen de la potasse à 50 %, au réfrigérant à reflux. La durée de l'hydrolyse ne doit pas être inférieure à sept heures environ pour des quantités de matière de l'ordre du gramme.

En fin d'hydrolyse, il est bon d'oxyder la liqueur par deux gouttes de brome, au cas où un peu d' SO^2 aurait pris naissance par décomposition du produit, pouvant donner ainsi du sulfite de potasse passant inaperçu au dosage.

En général, le liquide est fortement trouble, sans doute à cause de l'attaque du verre par la potasse concentrée. On neutralise par HCl et on filtre.

Nous avons obtenu, par exemple, les chiffres suivants :

Pesé : 1 gr. 48. — Donné : 2 gr. 128 de SO^4Ba .
 qui correspondent à
 0,293 de Soufre
 soit à
 19,79 $\frac{0}{0}$ de S.

Les dosages du carbone et de l'hydrogène sont plus délicats à effectuer. Cela tient sans doute à ce que le composé est riche en groupements méthoxyles. Cependant, avec quelques précautions et avec une très longue colonne à chromate de plomb, nous avons eu des résultats sensiblement comparables entre eux.

Par exemple, avec 0 gr. 3 de substance, nous avons pesé :

CO^2 — 0,23 donnant C $\frac{0}{0}$ — 21 $\frac{0}{0}$
 H^2O — 0,192 — H $\frac{0}{0}$ — 7 $\frac{0}{0}$

Nous avons donc :

Calculé pour $\text{SO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{---} \\ (\text{OCH}^3)^3 \end{matrix}$	trouvé :
S = 20,25 $\frac{0}{0}$	S = 19,79 $\frac{0}{0}$
C = 22,78 $\frac{0}{0}$	C = 21 $\frac{0}{0}$
H = 6,32 $\frac{0}{0}$	H = 7 $\frac{0}{0}$

Les résultats ne sont pas rigoureusement ceux de la théorie, mais en sont cependant assez voisins pour nous montrer que nous étions bien en présence de l'acide triméthyl-ortho-sulfurique.

Comme nous l'avons vu, le produit est forcément impur ; en outre, il contient en dissolution de faibles quantités d' HCl qu'il est impossible d'éliminer, comme nous le verrons. Cet HCl produit sûrement une saponification du composé. Il faut donc que l'acide triméthyl-ortho-sulfurique, sur lequel s'opèrent les dosages, soit fraîchement préparé.

Réfraction moléculaire à 15°

L'indice de réfraction est assez difficile à prendre, à cause de la couleur brunâtre du produit,

Au réfractomètre de Pulfrich, nous avons trouvé, pour la raie jaune D du sodium, $n_D = 1,3803$ avec $\alpha = 57^{\circ},30$ ⁽¹⁾.

D'autre part, nous avons trouvé $d = 1,16$; ce qui nous donne :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 31,8.$$

La théorie nous indique :

S	3,79
=O	2,287
3(OCH ³)	22,011
O [de —O—H]. . .	1,521
H	1,051
Σ	= 30,66

Nous avons donc :

$$\text{Trouvé } R_M = 31,8$$

$$\text{Calculé } R_M = 30,66$$

Nous constatons une exaltation de la réfraction moléculaire, due sans doute à la présence des trois groupements (OCH³), électro-négatifs.

Mesures diamagnétiques.

Δ observés :

Avec la substance $m = 0,7$	{	1,9	moyenne 2	diamagnétique.
		2		
		2		
		2		
		2		
Avec H ² O $m' = 0,6$	{	3	moyenne 3	diamagnétique.
		3		
		3		
		3		
		3		

(1) α indique la déviation angulaire au réfractomètre de Pulfrich.

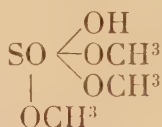
$$\text{Air} \quad \left\{ \begin{array}{l} 10,3 \\ 10,5 \\ 10,5 \\ 10,5 \\ 10,5 \end{array} \right. \quad \text{moyenne } 10,5 \text{ paramagnétique.}$$

$$K = -0,79 \frac{-2 - 10,5}{-3 - 10,5} \times 0,85 \times 10^{-6} = -0,61, 10^{-6}$$

$$\text{avec } \frac{m'}{m} = 0,85$$

$$\text{et } K_M = -0,61 \times 158.10^{-6} = -963, 10^{-7}.$$

La théorie indique ⁽¹⁾, pour la formule de constitution



SO (S hexavalent)	. . .	— 264, 10 ⁻⁷
— O —		— 46, 10 ⁻⁷
H		— 29,3, 10 ⁻⁷
(— OCH ³) ³ avec correction		— 566,7, 10 ⁻⁷
Σ		= — 906, 10 ⁻⁷

La théorie donne donc :

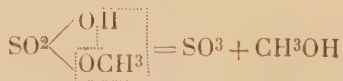
$$\text{Calculé} = 906, 10^{-7}$$

$$\text{Trouvé} = 963, 10^{-7}$$

Décomposition par la chaleur.

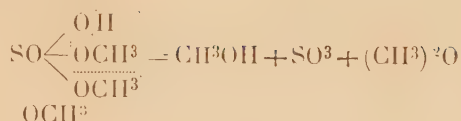
Il faut distinguer deux modes de décomposition, selon que l'on opère sous le vide ou à pression normale.

1° *Sous pression normale.* La décomposition est identique à celle du sulfate acide de méthyle :



¹ PASCAL, *Rev. gén. des Sc.*, 1923, p. 390 à 393.

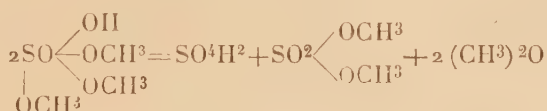
Ici, nous avons :



La décomposition se distinguera donc de la première, en ce qu'il y aura mise en liberté d'oxyde de méthyle.

Cet oxyde de méthyle est facile à mettre en évidence à l'aide du chlorure de pyrosulfuryle.

2° *Sous le vide*. La décomposition sous le vide porte sur deux molécules et se fait suivant l'équation :



SO^4H^2 est facile à identifier.

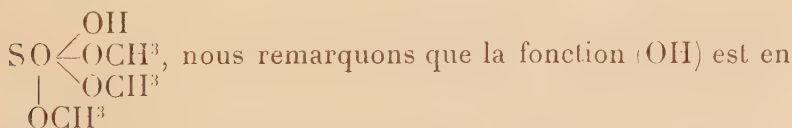
De même le sulfate neutre de méthyle.

$(\text{CH}^3)^2\text{O}$ est caractérisé par sa réaction sur le chlorure de pyrosulfuryle.

5 gr. 2 de produit nous ont donné une perte de poids, en oxyde de méthyle, de 1 gr. 58, la théorie indiquant 1 gr. 52. La différence entre les deux résultats est due sûrement à une décomposition partielle du produit, caractérisée par un léger dépôt de charbon (1).

Nous avons constaté que l'acide triméthyl-ortho-sulfurique avait les caractères d'un acide fort.

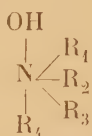
En examinant sa constitution :



somme un reste des fonctions acides de l'acide sulfurique; de

(1) Cette grande facilité de décomposition rend impossible toute mesure de masse moléculaire par ébullioscopie.

plus, sa constitution offre une analogie frappante avec la constitution des bases quaternaires :



qui ont, nous le savons, une basicité supérieure à celle de l'ammoniaque, cela étant dû à la présence des radicaux électropositifs $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$.

Dans notre acide triméthyl-ortho-sulfurique, il n'est donc pas étonnant que la fonction acide soit activée par la présence des radicaux (OCH_3) considérés comme électronégatifs.

Nous avons mesuré son degré de dissociation électrolytique par la mesure des conductivités électriques.

Nous avons fait, à 15° , une solution N/10 de l'acide triméthyl-ortho-sulfurique.

Au pont de Kohlrausch, nous avons mesuré une résistance initiale de 12ω . Au bout de 5 heures cette résistance n'avait pas varié, nous montrant par là que dans l'eau, à 15° , l'hydrolyse ne se poursuit pas, et qu'elle est très faible.

Nous avons eu là une vérification de ce que nous avons constaté quand nous avons voulu doser le soufre par hydrolyse.

Pour une concentration du 1/10.000^e, considérée comme équivalente à une dilution infinie pour l'électrolyte considéré, nous avons mesuré une résistance de 9.600ω .

La constante de la cuve a été trouvée égale à 0,3.

Donc, pour la conductivité spécifique du composé considéré, à la concentration N/10, nous avons :

$$x = \frac{0,3}{12} = 0,025$$

et la conductivité moléculaire Λ était ⁽¹⁾ :

$$\Lambda = 1.000. \frac{0,025}{1 \cdot 10^{-4}} = 250$$

(1) Selon la formule $\Lambda = 1000. \frac{x}{v \cdot c}$, v étant la valence de l'acide et c sa concentration.

Pour la dilution infinie, nous avons :

$$x_{\infty} = \frac{0,3}{9.600} = 31.10^{-6}$$

$$\text{et } \Lambda_{\infty} = 1000. \frac{31.10^{-6}}{1.10^{-4}} = 310$$

le degré de dissociation électrolytique est donc :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = \frac{250}{310} = 80 \text{ } ^0/0.$$

La constante de dissociation K, calculée d'après la formule

$K = c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$ applicable aux électrolytes binaires, est

$$K = c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = 0,1 \frac{0,64}{0,2} = 0,32.$$

Le degré de dissociation $\alpha = 80 \text{ } ^0/0$ caractérise un acide très fortement ionisé. En effet, l'acide chlorhydrique, qui est le second, dans l'échelle de force des acides, au point de vue de leur ionisation, a un degré de dissociation électrolytique de l'ordre de $90 \text{ } ^0/0$ ⁽¹⁾, comparable à celui de l'acide triméthyl-ortho-sulfurique.

Le calcul du p_H de l'acide triméthyl-ortho-sulfurique, d'après la formule :

$$p_H = \frac{1}{2} p_{HA} - \frac{1}{2} \lg c (1 - \alpha)$$

où p_{HA} représente $\log \frac{1}{K}$, nous donne pour $c = 10^{-1}$, $\alpha = 0,8$

et $K = 0,32$:

$$p_H = 1,09.$$

Or, les p_H des acides les plus forts sont de l'ordre de $1,05$ ⁽²⁾.

⁽¹⁾ VAN'T-HOFF, *Leçons de Phys. et Chim.*, n° 2, p. 66.

⁽²⁾ KOLTHOFF, *der Gebrauch von Farbenindikatoren*, 1921.

Triméthyl-ortho-sulfate de sodium.

Si, au lieu de faire agir l'alcool méthylique sur les cristaux de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique, nous faisons agir le méthylate de sodium CH^3ONa dissous dans l'alcool, nous avons la réaction suivante :



Quand nous soumettons la liqueur à l'évaporation, pour en chasser l'alcool, nous assistons, au fur et à mesure de l'évaporation, à une cristallisation très remarquable du sel de sodium.

Ce sel, soluble dans l'alcool, est insoluble dans l'éther anhydre, qui peut le précipiter de ses solutions alcooliques.

Nous avons de même obtenu ce sel de sodium chaque fois que nous avons fait agir l'acide triméthyl-ortho-sulfurique sur un sel quelconque de sodium.

La force de cet acide et son degré d'ionisation nous permettaient de prévoir qu'il devait déplacer l'acide sulfurique de ses sels. Par exemple, avec SO^4Na^2 , nous devons avoir formation du sel de sodium de l'acide triméthyl-ortho-sulfurique et formation de SO^4NaH . C'est ce que l'expérience a pleinement vérifié.

De même, l'acide triméthyl-ortho-sulfurique déplace, en partie, HCl des chlorures et HI des iodures.

Ainsi, par double décomposition en milieu alcoolique, nous avons obtenu, parfaitement cristallisés dans l'éther :

Le triméthyl-ortho-sulfate de sodium;

Le triméthyl-ortho-sulfate de cuivre;

Les triméthyl-ortho-sulfates de baryum, calcium, etc.

Nous avons étudié plus particulièrement le sel de sodium.

Ce sel est comparable au point de vue physique au méthyl-sulfate de soude, qui se forme d'ailleurs, dans des conditions identiques, à partir de l'acide méthyl-sulfurique.

Ce triméthyl-ortho-sulfate de sodium est un sel se présentant en paillettes, onctueux au toucher, d'aspect nacré, d'odeur non désagréable. Il est soluble dans l'alcool, dans l'eau, et insoluble dans l'éther. Il est très hygroscopique et difficile à conserver, ce qui rend son analyse assez difficile à effectuer.

Son point de fusion est situé aux environs de 70°; à cette température, il est déjà partiellement décomposé. Le point de fusion du méthyl sulfate de soude est situé vers 50°.

Analyse du triméthyl-ortho-sulfate de soude.

Par hydrolyse pendant sept heures à reflux, avec une solution concentrée de soude, il a donné : sur 0 gr. 319 de substance, pesé 0,404 de SO^4Ba , donnant $\text{S} = 0,0554$, soit $\text{S} \frac{0}{0} = 17,37 \frac{0}{0}$.

La théorie pour la constitution



Dosage du sodium. — Le sodium a été dosé à l'état de SO^4Na^2 .

Substance pesée, 0 gr. 352 :

A donné 0 gr. 132 de SO^4Na^2 ; soit 0,042 de Na; soit 12,23 $\frac{0}{0}$ de Na.

La théorie demanderait 12,7 $\frac{0}{0}$ de Na.

Les dosages du carbone et de l'hydrogène, par le moyen habituel de la grille, nous ont toujours donné de mauvais résultats, même avec toutes les précautions nécessaires. Cela tient sans doute à la constitution spéciale de ce composé.

Nous avons été réduit à employer la méthode de dosage des groupements méthoxyles, de Zeisel, modifiée par Kaufler dans le cas des substances contenant du soufre.

Nous rappelons brièvement que cette méthode consiste à hydrolyser les groupements méthoxyles, par la potasse, à l'état de Cl^3OIL , et à transformer cet alcool méthylique en CH^3I

au moyen de III. On reçoit CII^3I dans une solution alcoolique de NO^3Ag et on pèse AgI formé.

Nous avons au préalable étalonné l'appareil avec un corps de composition connu. Nous avons employé pour cela le sulfate neutre de méthyle pur. Nous avons obtenu une constante de l'appareil égale à $K = \frac{2}{1,8} = 1,11$.

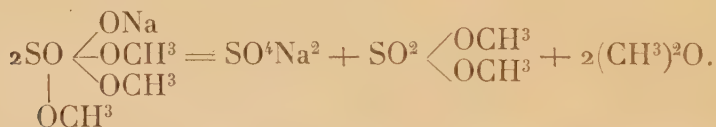
Nous avons ensuite opéré sur 0 gr. 117 de triméthyl-ortho-sulfate de soude. Nous avons pesé 0 gr. 41 d' AgI , donnant ainsi un nombre de groupements méthoxyles égal à :

$$n = 1,11 \times \frac{0,41}{235} \times \frac{180}{0,117} = 2,97.$$

La théorie demanderait $n = 3$.

Action de la chaleur.

La chaleur décompose les cristaux de triméthyl-ortho-sulfate de soude, d'après l'équation suivante :



Le sulfate de soude et le sulfate de méthyle sont facilement identifiables.

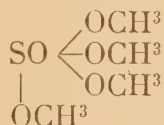
L'oxyde de méthyle a été mis en évidence au moyen de son meilleur réactif, le chlorure de pyrosulfuryle.

En opérant sur 0 gr. 352 de substance, nous avons eu un résidu de SO^4Na^2 de 0 gr. 132, la théorie indiquant 0 gr. 139.

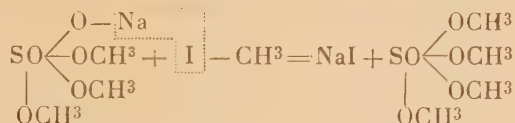
Nous avons mesuré une perte de poids de 0 gr. 22 la théorie demandant 0,213.

CHAPITRE VII

RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DE L'ORTHO-SULFATE DE MÉTHYLE



Pour préparer l'orthosulfate de méthyle, nous avons essayé de condenser le sel de sodium de l'acide triméthyl-ortho-sulfurique avec de l'iodure de méthyle, espérant que la réaction :



s'effectuerait.

A froid, aucune réaction ne s'est déclarée. Nous avons opéré alors en solution dans l'alcool méthylique et chauffé au réfrigérant à reflux pendant une heure environ. Nous nous sommes aperçu alors que nous nous heurlions à une grave difficulté qui consistait en la grande facilité de décomposition du triméthyl-ortho-sulfate de sodium par la chaleur.

En effet, au bout de quelques instants, ce sel était presque entièrement décomposé en SO^4Na^2 avant d'avoir pu réagir sur CH^3I .

Le sel de potassium nous a donné des résultats identiques. Nous avons opéré avec le sel d'argent, pensant qu'avec ce dernier nous aurions un maximum de stabilité. L'expérience nous a montré, au contraire, que le triméthyl-ortho-sulfate d'argent n'offrait pas une résistance plus grande que les sels alcalins à l'action de la chaleur.

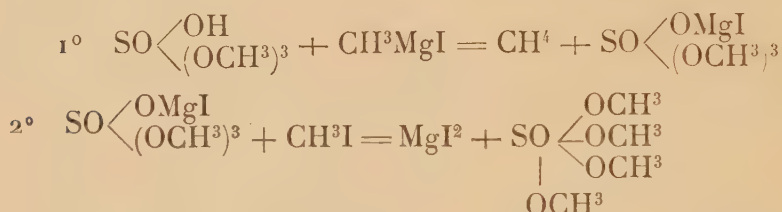
En opérant sous pression, les résultats sont identiques. Ces essais nous montraient donc qu'il fallait éliminer toute méthode de condensation devant s'effectuer à chaud.

Nous avons alors songé à employer les organo-magnésiens comme agents de condensation à froid.

Essais de condensations avec les organo-magnésiens.

Nous avons, au préalable, préparé de l'iodure de méthyl-magnésium CH^3MgI .

Nous espérons le condenser avec $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ (\text{OCH}^3)_3 \end{smallmatrix}$ de la façon suivante :



Nous avons opéré suivant deux méthodes différentes :

1° Nous avons fait tomber goutte à goutte le magnésien CH^3MgI dans l'acide triméthyl-ortho-sulfurique en suspension dans l'éther.

De cette façon l'acide triméthyl-ortho-sulfurique se trouvait toujours en excès par rapport au magnésien ajouté.

Nous opérions molécule à molécule.

2° Nous avons fait tomber goutte à goutte l'acide triméthyl-ortho-sulfurique, en suspension dans l'éther, dans le magnésien CH^3MgI , de façon à avoir à chaque instant un fort excès de magnésien par rapport à l'acide triméthyl-ortho-sulfurique.

De plus, contrairement à la première façon d'opérer, nous faisons agir une molécule d'acide sur 4 molécules de CH^3MgI .

Avant d'entreprendre l'interprétation et la discussion de ces expériences, nous devons dire, d'ores et déjà, qu'elles ne

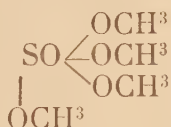
nous ont pas permis de préparer l'ortho-sulfate de méthyle, comme nous l'espérons.

Le magnésien $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{OMgI} \\ \text{OCH}^3 \end{smallmatrix}_3$ doit certainement se former, car la fonction acide de l'acide triméthyl-ortho-sulfurique est douée de fortes propriétés réactionnelles.

Seulement, la formation de ce magnésien nous paraît devoir être bien éphémère.

En nous plaçant strictement au point de vue des résultats de l'expérience, ce qui est le plus intéressant, pour nous, c'est d'avoir constaté que le magnésien $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{OMgI} \\ \text{OCH}^3 \end{smallmatrix}_3$ n'a pas pu être isolé et par conséquent n'a jamais pu donner de réaction secondaire avec CH^3I .

Il s'ensuit tout naturellement que la préparation de l'ortho-sulfate de méthyle :



par le procédé des organo-magnésiens ne nous a donné, jusqu'à présent, aucun résultat.

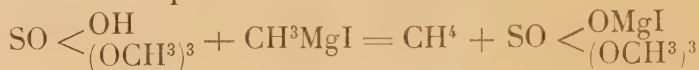
Dans les deux cas expérimentés nous avons obtenu, ou bien les produits de réaction secondaire des magnésiens formés sur l'acide triméthyl-ortho-sulfurique, ou bien les produits de coupure de ces magnésiens.

L'action des organo-magnésiens sur l'acide triméthyl-ortho-sulfurique paraît être extrêmement complexe. Nous avons néanmoins tenté d'expliquer la marche de la réaction ; l'interprétation des résultats, telle que nous allons la développer, est celle qui nous paraît la plus susceptible de s'accorder avec les faits expérimentaux.

1° *Acide en excès par rapport au magnésien.* — En opérant ainsi, nous étions certain de n'affecter que la fonction acide, sans agir sur les groupements méthoxyles.

La réaction de CH^3MgI sur $\text{SO} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{OCH}^3)_3 \end{smallmatrix}$ est très vive, étant donné la force remarquable de cet acide.

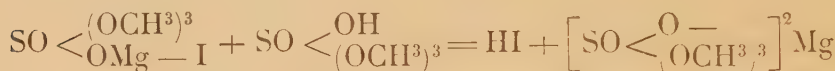
Il est donc à peu près évident que le magnésien $\text{SO} < \begin{smallmatrix} \text{OMgI} \\ (\text{OCH}^3)_3 \end{smallmatrix}$ doit se former d'après la réaction suivante :



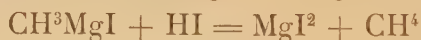
Mais ce complexe magnésien formé se trouve à chaque instant en présence d'un fort excès d'acide triméthyl-ortho-sulfurique dont nous connaissons la forte activité réactionnelle.

Il est donc hors de doute que cet acide en excès va agir sur $\text{SO} < \begin{smallmatrix} (\text{OCH}^3)_3 \\ \text{OMgI} \end{smallmatrix}$ comme il agit sur KI, par exemple, en coupant en deux la molécule.

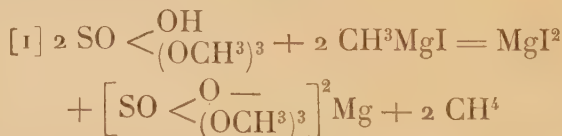
Nous aurons donc :



Jusqu'ici, nous avons employé une molécule de CH^3MgI pour deux d'acide. Comme nous opérons molécule à molécule, la seconde molécule de CH^3MgI va réagir sur HI et donner :



De sorte que la réaction globale s'écrira :



Nous avons, en effet, mesuré à peu près le dégagement de quatre volumes de méthane.

Malgré tous nos soins, nous n'avons jamais réussi à isoler d'une façon complète les produits issus de cette réaction.

Par épuisement à l'éther, à froid, ou même à chaud, MgI^2 n'a pas pu être totalement éliminé.

La présence continuelle de l'iodure de magnésium dans les précipités est une cause d'erreur principale. En effet, MgI^2 est

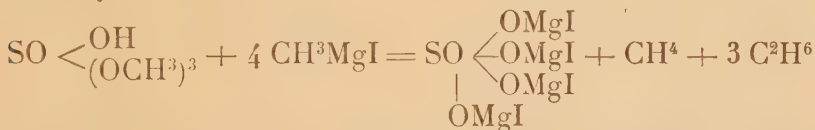
extrêmement instable et se décompose facilement en libérant de l'iode.

La réaction [1] n'a pu être vérifiée qu'avec une approximation voisine de 15 0/0.

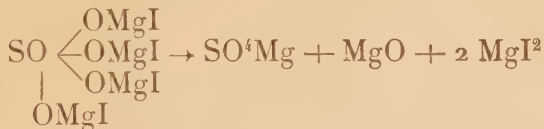
Quoi qu'il en soit, les diverses phases de la réaction nous ont paru assez nettes, au cours de l'expérience, pour confirmer l'explication et la théorie que nous en donnons.

2° *Magnésien en excès par rapport à l'acide.* — De la sorte, notre intention était d'affecter non seulement la fonction acide, mais encore les groupements méthoxyles.

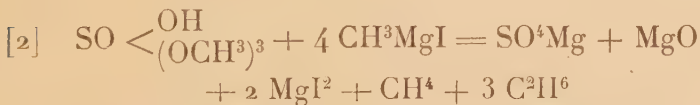
De nos expériences, nous avons déduit que, dans une première phase, la réaction s'accomplissait vraisemblablement de la façon suivante :



Dans une deuxième phase, le magnésien $\text{SO}(\text{OMgI})_4$ devant se couper ainsi qu'il suit :



En sorte que nous pouvons écrire la réaction globale :



Nous avons, en effet, mesuré le dégagement de huit volumes de gaz (1). Ce gaz n'était pas absorbable par l'acide sulfurique.

Nous avons effectué sur ce gaz une analyse eudiométrique au moyen de l'éprouvette de Riban.

Nous avons trouvé pour (2) :

(1) Dans le cas qui nous occupe, une molécule de magnésien donne, dans les mêmes conditions, un dégagement gazeux quatre fois plus faible. Le quart de la molécule d'acide est seulement employé.

(2) Ces chiffres correspondent à la moyenne de quatre expériences.

	Centimètres cubes
{ Volume gazeux.	2 »
{ Volume d'oxygène.	19 »
{ Contraction d'H ² O	4,6
{ Contraction de CO ²	2,9
Or, on aurait pour :	
2 cc.-d'éthane { Contraction d'H ² O	5 »
{ Contraction de CO ²	4 »
2 cc. de méthane { Contraction d'H ² O	4 »
{ Contraction de CO ²	2 »
et pour le gaz analysé, nous avons mesuré :	
2 cc. de gaz analysé { Contraction d'H ² O	4,6
{ Contraction de CO ²	2,9

Ces chiffres nous indiquent clairement que nous sommes en présence d'un mélange de méthane et d'éthane, contenant environ 60 ⁰/₀ d'éthane et 40 ⁰/₀ de méthane.

Dans la réaction globale[2], de même que, dans le premier cas envisagé, MgI² est extrêmement difficile à éliminer, et, outre sa facile décomposition, l'expérience nous a montré qu'il englobe facilement avec lui des quantités relativement importantes de magnésie. qu'il est, par la suite, très difficile, sinon impossible de récupérer.

De plus, ici, SO⁴Mg et MgO sont à chaque instant en présence d'un excès d'acide triméthyl-ortho-sulfurique qui va réagir immédiatement pour donner, soit en partie, soit en totalité, le triméthyl-ortho-sulfate de magnésium.

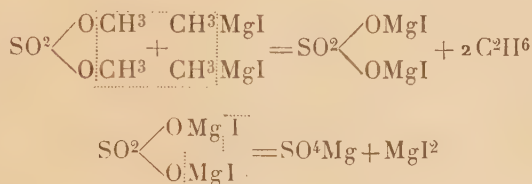
De même, conséquence plus grave, cet acide agissant vivement sur MgO va donner naissance à de l'eau, qui, en milieu magnésien, va complètement troubler nos résultats, soit au point de vue de l'analyse gravimétrique des précipités, soit au point de vue de l'analyse des gaz ⁽¹⁾.

(1) En outre, les particules métalliques qui sont, inévitablement, présentes dans le magnésien, donnent avec l'acide, un dégagement d'hydrogène qui se trouve ainsi mêlé au gaz à analyser, sans correction possible.

Toutes ces causes d'erreur contribuent à rendre très difficile la vérification expérimentale de l'équation globale [2].

Jusqu'à présent nous ne sommes arrivé qu'à une approximation voisine de 20 %.

Nous avons reconnu que cette action de CH^3MgI sur les groupements méthoxyles ne s'appliquait pas uniquement à l'acide triméthyl-ortho-sulfurique, mais encore, et exactement suivant le même processus, au sulfate neutre de méthyle. On a en effet :

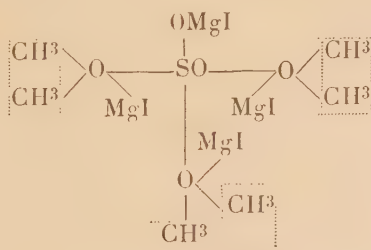


L'équation globale s'écrivant :



Nous devons remarquer ici que la théorie que nous donnons de l'action de CH^3MgI sur les groupements méthoxyles, dans les deux cas envisagés ci-dessus, est en accord complet avec la théorie de M. Grignard sur les oxoniums magnésiens.

En effet, avec l'acide triméthyl-ortho-sulfurique, il doit se former transitoirement le complexe suivant :

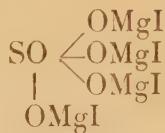


qui se scinde ainsi que nous l'avons déjà indiqué.

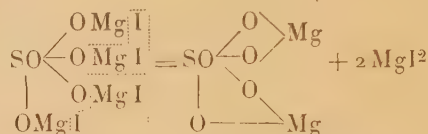
Nota. — Les mêmes expériences ont été répétées avec les

iodures d'éthyle et de propyle. Elles nous ont conduit à des résultats sensiblement identiques.

Remarque. — Nous avons pensé que la décomposition du complexe magnésien



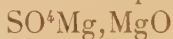
devait s'effectuer de la façon suivante :



donnant ainsi l'ortho-sulfate de magnésie qui serait identique avec un sulfate basique de magnésie de formule SO^4Mg , MgO .

Cette assimilation des sulfates basiques, en général, aux orthosulfates correspondants est une hypothèse déjà ancienne, émise par M. Grignard.

Nous avons essayé de la vérifier ici, en isolant l'orthosulfate de magnésie, ou tout au moins ses produits de coupure



Malheureusement, pour toutes les raisons que nous avons développées plus haut, il ne nous a pas été possible d'arriver à des dosages assez rigoureux pour nous permettre une conclusion nette.

En vue d'arriver à la formation d'un orthosulfate métallique, nous avons essayé la condensation de l'acide triméthyl-ortho-sulfurique et de ses sels avec divers sels de mercure, de plomb et de bismuth.

Ces condensations ne s'effectuent pas à froid, et, à chaud, nous nous sommes toujours heurté à la décomposition du réactif organique.

Dans cet ordre d'idée, cette instabilité de l'acide triméthyl-ortho-sulfurique et de ses sels, sous l'action de la chaleur, a

toujours été un obstacle devant lequel ont échoué, jusqu'à présent, toutes nos recherches.

**Acide triméthyl-ortho-sulfurique
employé comme agent de méthylation.**

En première analyse, l'acide triméthyl-ortho-sulfurique nous a paru être un agent puissant de méthylation.

Avec les monophénols, son action est identique à celle du sulfate neutre de méthyle.

Ces méthylations s'effectuent, en général, à chaud ⁽¹⁾ et en solution alcaline, ce qui permet de bloquer la fonction acide dans le cas de l'acide triméthyl-ortho-sulfurique.

Avec les diphénols, pour des quantités équimoléculaires de sulfate neutre de méthyle et d'acide triméthylorthosulfurique, une étude sommaire nous a montré qu'avec ce dernier on arrivait facilement au dérivé diméthylé, tandis que le sulfate neutre de méthyle ne permettait d'obtenir que le dérivé monométhylé.

Donc, en conclusion, une molécule de sulfate neutre de méthyle ne cède qu'un radical méthyle à la fois, tandis qu'une molécule d'acide triméthyl-ortho-sulfurique paraît avoir un pouvoir méthylant deux fois plus intense.

(1) Sauf pour le β naphтол dont la méthylation s'effectue en grande partie à froid.

CONCLUSION

En résumé, dans la première partie de ce travail :

I. — Nous avons étudié une méthode nouvelle de préparation du chlorure de pyrosulfuryle, nous permettant d'obtenir un produit pur. Cette méthode, due aux travaux de M. Grignard, nous a permis de discuter la méthode de Schutzenberger employée par les divers chimistes s'étant occupés du chlorure de pyrosulfuryle.

Nous avons pu ainsi donner une explication des résultats fort différents trouvés par eux, quant aux propriétés physico-chimiques, et aux constantes du chlorure de pyrosulfuryle.

II. — Nous avons repris l'étude du chlorure de pyrosulfuryle pur et déterminé ses constantes.

Nous avons montré que le chlorure de pyrosulfuryle est un composé chimique bien défini et non un simple mélange de SO^3 et de SO^2Cl^2 , passant à point fixe.

Nous avons étudié la variation de sa densité gazeuse en fonction de la température, et montré qu'aux environs de $150-160^\circ$ le chlorure de pyrosulfuryle se décompose déjà, cette décomposition s'effectuant suivant les deux phases :

1° Décomposition en chlorure de sulfuryle et SO^3 ;

2° Dissociation du chlorure de sulfuryle en SO^2 et Cl^2 .

III. — Nous avons ensuite étudié l'action de l'eau sur le chlorure de pyrosulfuryle et montré la formation de ClOH et de SO^2 , quand une molécule d'eau agit sur une molécule de chlorure de pyrosulfuryle.

Nous avons de même étudié la vitesse d'hydrolyse du chlorure de pyrosulfuryle, en présence d'un excès d'eau, à la température constante de 15°.

Enfin, nous avons proposé pour le chlorure de pyrosulfuryle une formule de constitution tirée de ses propriétés diamagnétiques, cette formule de constitution semblant s'accorder particulièrement avec ses propriétés physiques et chimiques.

Dans la seconde partie de ce travail :

I. — Nous avons étudié l'action de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle pur et montré la formation cristalline de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique très instable et difficile à isoler.

Nous avons étudié et décrit ces cristaux.

II. — Nous avons montré que l'on pouvait suivre assez facilement la réaction de $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ sur $\text{S}^2\text{O}_5\text{Cl}_2$ en ne refroidissant pas, et en repérant à chaque instant la température à l'aide du thermomètre.

Dans ces conditions, nous avons obtenu une courbe, dont le maximum sépare la réaction en deux phases assez distinctes.

Nous avons ensuite étudié l'action de l'oxyde de méthyle sur le chlorosulfate de méthyle.

Nous avons constaté que cette réaction était très longue à s'effectuer et que la formation des cristaux de chloro-ortho-sulfate était extrêmement lente.

Ceci nous a amené à considérer diverses hypothèses, parmi lesquelles nous avons retenu l'hypothèse d'un chlorosulfate isomère forme labile, susceptible de fixer très aisément l'oxyde de méthyle, à l'inverse du chlorosulfate de méthyle ordinaire forme stable.

Nous avons développé cette hypothèse.

III. — Nous avons ensuite étudié la décomposition, la tension de vapeur et l'hydrolyse des cristaux de chlorhydrine

triméthyl-ortho-sulfurique, en donnant des courbes indiquant l'allure générale des phénomènes.

IV. — Nous avons enfin étudié l'action de l'alcool méthylique sur les cristaux de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique et montré que l'on arrivait à la formation de l'acide triméthyl-ortho-sulfurique ou encore ortho-sulfate acide de méthyle.

Nous avons étudié cet acide au point de vue de son pouvoir réactionnel et de sa force, déterminés par son degré de dissociation hydrolytique et par son p_H .

Nous avons voulu passer de cet acide à l'ortho-sulfate de méthyle, mais nous avons toujours été arrêté par l'action de décomposition exercée par la chaleur sur l'acide lui-même, ou sur ses sels.

Nous nous sommes adressé alors aux organo-magnésiens. Cependant, cette méthode ne nous a pas permis, non plus, de préparer l'ortho-sulfate de méthyle. Nous n'avons pu obtenir que les produits de coupure des magnésiens formés.

En dernier lieu, nous pensions employer le diazométhane, agent de méthylation puissant, qui possède l'avantage d'agir à froid.

Malheureusement, sa préparation est longue et délicate, et les matières premières, commandées à la maison Poulenc frères, à Paris, n'ont pas pu nous parvenir jusqu'à aujourd'hui. Néanmoins, nous nous proposons de reprendre cette étude, dès que cela nous sera possible.

Donc, dans ce travail, en partant du chlorure de pyrosulfuryle pur, nous avons pu établir l'existence de deux composés directement dérivés de l'acide ortho-sulfurique, à savoir : le chloro-ortho-sulfate de méthyle et l'acide triméthyl-ortho-sulfurique.

Ces deux composés, par eux-mêmes, ont une importance capitale, car ils démontrent l'existence de l'acide ortho-sulfurique qui, jusqu'à présent, n'avait jamais été établie.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

RECHERCHES SUR LE CHLORURE DE PYROSULFURYLE

CHAPITRE PREMIER. — Préparation du chlorure de pyrosulfuryle pur.	9
CHAPITRE II. — Densité gazeuse du chlorure de pyrosulfuryle pur.	19
CHAPITRE III. — Action de l'eau sur le chlorure de pyrosulfuryle .	37
CHAPITRE IV. — Mesures diamagnétiques et hypothèse sur la constitution du chlorure de pyrosulfuryle.	47

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DE L'OXYDE DE MÉTHYLE SUR LE CHLORURE DE PYROSULFURYLE RECHERCHES SUR LA MONOCHLORHYDRINE TRIMÉTHYL-ORTHO-SULFURIQUE

CHAPITRE PREMIER. — Considérations générales	57
CHAPITRE II. — Etude de la réaction à zéro degré	67
CHAPITRE III. — Interprétation des résultats. Discussion.	75
CHAPITRE IV. — Mesures diamagnétiques.	91
CHAPITRE V. — Décomposition des cristaux de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique.	101
Tension de vapeur des cristaux à 20°. Action de la chaleur.	
Hydrolyse des cristaux.	104
CHAPITRE VI. — Action de l'alcool méthylique sur les cristaux de monochlorhydrine triméthyl-ortho-sulfurique. Acide triméthyl-ortho-sulfurique	119
CHAPITRE VII. — Recherches sur la préparation de l'orthosulfate de méthyle.	131
CONCLUSION	141

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La Pression des Radiations lumineuses.

Lu et accepté :

Les Membres du Jury :

V. GRIGNARD.
J. THOVERT.
L. MEUNIER.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE LYON,
C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 10 Juin 1926

LE RECTEUR,
PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
J. GHEUSL.

